

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Matúš Krajňák

Příprava lamel pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedúci bakalárskej práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Štúdijný program: Fyzika

Štúdijný odbor: Obecná fyzika

Praha 2011

Chcel by som poďakovať všetkým členom skupiny povrchov na KFPP, špeciálne Bc. Jaroslave Lavkovej za inštrukciú práce s mikroskopom.
Hlavné poďakovanie patrí predovšetkým Doc. Ive Matolínovej za podnetné a pútavé vedenie práce.

Prehlasujem, že som bakalársku prácu napísal samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím s požičiavaním práce a jej zverejňovaním.

Beriem na vedomie, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platnom znení, menovite skutočnosť, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavrenie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa §60 odst. 1 autorského zákona.

V Prahe dňa 25.5.2011

Matúš Krajňák

Názov práce: Příprava lamel pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)

Autor: Matúš Krajňák

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedúci bakalárskej práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

E-mail vedúceho: imatol@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: Práca skúma možnosti procesu tvorby vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a fokusovaného iónového zväzku (FIB). Skúma vplyv tvorby ochranných povrchov na vzorke pomocou Pt , W a SiO_2 elektrónmi, respektíve iónmi, indukovanou depozíciou. Lamela je vykopaná pomocou FIB a následne pomocou nanomanipulátora a volfrámového hrotu prenesená na držiak pre transmisný elektrónový mikroskop, kde je uchytená pomocou depozície a ďalej stenčovaná pomocou FIB. Výsledné vzorky sú porovnávané pomocou zobrazenia v SEM a parametre výroby sú optimalizované tak, aby výsledná vzorka bola čo najmenej ovplyvnená procesom výroby.

Kľúčové slová: SEM, FIB, lamela, TEM

Title: Focused ion beam sample preparation for transmission electron microscopy

Author: Matúš Krajňák

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Abstract: In this work is studied preparation of specimen for transmission electron microscope (TEM). Scanning electron microscope (SEM) device combined with focused ion beam (FIB) is used. There is studied ion and electron induced deposition of Pt , W a SiO_2 . Lamela is miled by FIB into the specimen and it is transferred to the holder for TEM by nanomanupulating with tungsten tip. The specimen is attached to the tip and to the holder by the deposition of material. After beeing attached to the holder the specimen is thinned by FIB. The created lamelas are compared by SEM and the parameters of process are optimalsed so that as few changes as possible are made to the specimen.

Keywords: SEM, FIB, lamela, TEM

Obsah

Úvod	2
1 Dopad nabitej častice na povrch pevnej látky	3
1.1 Dopad urýchléného elektrónu na povrch pevnej látky vo vákuu . .	3
1.2 Dopad iónu na povrch pevnej látky vo vákuu	6
2 Depozícia materiálu	9
3 Elektrónové a iónové techniky v mikroskopii	11
3.1 Riadkový elektrónový mikroskop - SEM (scanning electron mic- roscope)	11
3.2 Zväzok fokusovaných iónov - FIB (focused ion beam)	12
3.3 FIB-SEM systém	13
4 Konštrukcia FIB-SEM systému	14
4.1 Riadkový elektrónový mikroskop	14
4.2 Fokusovaný zväzok iónov	16
4.3 Princíp vytvárania snímky - SEM, FIB	19
4.4 Vstrekovací systém plynov - GIS (Gas injection system)	20
5 Experimentálne usporiadanie	21
6 Tvorba lamely	25
6.1 Depozícia ochranných vrstiev	25
6.2 Vyhĺbenie postranných schodov a hrubé leštenie	27
6.3 Priloženie hrotu, odrezanie poslednej strany a vyzdvihnutie lamely	28
6.4 Pripevnenie lamely na držiak pre TEM, finálne leštenie	30
7 Výsledky a diskusia	32
Záver	43
Zoznam použitej literatúry	44

Úvod

Mnoho vedeckých odborov sa zaoberá teoretickým návrhom a experimentálnym prevedením nových materiálov, ktoré môžu mať rôzne možnosti použitia, od tvorby ochranných vrstiev na povrchoch, katalýzy chemických reakcií, biologických aplikácií, nové senzory, po súčiastky nanoelektroniky a mnoho iných. Tieto materiály je potrebné charakterizovať analytickými prostriedkami. Existuje viacero postupov ako zobrazovať povrch pevných vzoriek, ale náročnejšou úlohou je zobraziť ich vnútorné časti. Klasické metódy štiepenia zlyhávajú, pretože pri požiadavke vysokodetailného zobrazenia v mikroskope je prierez, ktorý je skúmaný, narušený.

Často používanou metódou je zobrazenie vzorky pomocou transmisného elektrónového mikroskopu. Táto metóda vyžaduje, aby vzorky boli pre elektróny priehľadné. To je ale zaručené, len pri ich dostatočne malej hrúbke. Základné metódy výroby takýchto vzoriek ale podliehajú problémom, či už sa jedná o mechanické alebo chemické ničenie vzoriek.

Náročnejšou metódou, ktorá sa javí ako dobrá alternatíva, je výroba vzoriek pomocou fokusovaného zväzku iónov. Jednou z výhod takejto metódy je jej relatívna čistota, keďže výroba prebieha vo vákuovej aparatúre za pomoci chemicky nereagujúcich prvkov. Táto práca je zameraná na tvorbu takýchto vzoriek in-situ, za pomoci zloženého mikroskopu, ktorého hlavné súčasti sú riadkovací elektrónový mikroskop a fokusovaný iónový zväzok. Tieto nástroje umožňujú vykonávať rôzne potrebné manipulácie zo vzorkou.

V rámci práce budú na vzorky obsahujúce tenkú povrchovú vrstvu nadeponované ochranné vrstvy. Pomocou iónového zväzku bude zo vzorky vytvorená vertikálna tenká vrstva - lamela, ktorá bude prenesená pomocou nanomanipulátora na držiak pre transmisný elektrónový mikroskop, kde bude následne leštená. Hlavná výhoda tohto postupu je, že na výrobu sa použije len malá časť vzorky, a teda je možné vytvoriť väčšie množstvo lamiel z jedinej vzorky.

1. Dopad nabitej častice na povrch pevnej látky

1.1 Dopad urýchleného elektrónu na povrch pevnej látky vo vákuu

Pri dopade urýchleného elektrónu na povrch pevnej látky nastávajú dva druhy rozptylu: elastický a neelastický. Elastický je spôsobený elektrostatickou interakciou s atómovými jadrami, neelastický spôsobujú interakcie s elektrónmi látky. Väčšina takýchto interakcií prebieha v smere dopadu elektrónu, čiže uhol rozptylu (θ) je menší ako 90° . Malá časť takýchto elektrónov je elasticky odrazená späť ($\theta > 90^\circ$) s minimálnou stratou energie. Vďaka vysokej kinetickej energii spätne odrazených elektrónov (BSE - backscattered electrons), existuje reálna pravdepodobnosť, že takéto elektróny opustia vzorku a vyletia do okolitého vákuu, čo dáva možnosť na ich detekciu.

Trajektórie elektrónov, ktoré prekonajú neelastické odrazy sa relatívne málo menia, teda prispievajú k BSE len malou časťou. Kinetická energia neelasticky odrazených elektrónov klesá vďaka jednotlivým zrážkam, až kým sa nedostane na úroveň energií elektrónov látky, ktorá ich následne absorbuje. Hĺbka, do ktorej elektrón prenikne, sa nazýva penetračná hĺbka. Objem, do ktorého sa dostanú rozptýlené elektróny, sa nazýva penetračný objem. Často je tento objem znázornený hruškovitým tvarom, pôvod ktorého je vysvetliteľný faktom, že pri prvých zrážkach je kinetická energia elektrónu vysoká a teda smer elektrónu sa mení v menšom rozsahu ako po vykonaní viacerých zrážok, teda pri nižšej energii, vid' obrázok 1.1.

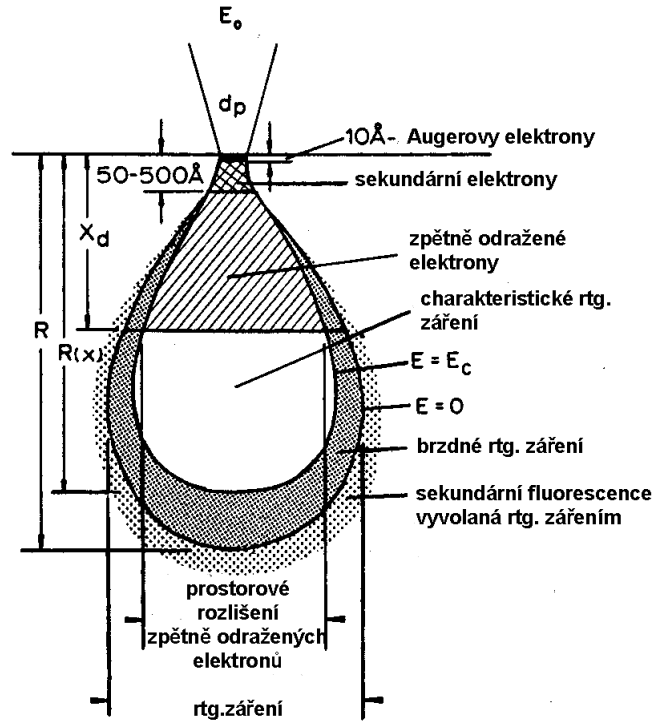
Veľkosť penetračnej hĺbky R je priamo úmerne závislá na počiatočnej energii elektrónov E_0 a nepriamo úmerne závislá na hustote materiálu, teda penetračná hĺbka sa znižuje s narastajúcim atómovým číslom Z [2] podľa vzťahu:

$$\rho R \approx a E_0^r, \quad (1.1)$$

kde a , r sú konštanty, ρ je hustota vzorky.

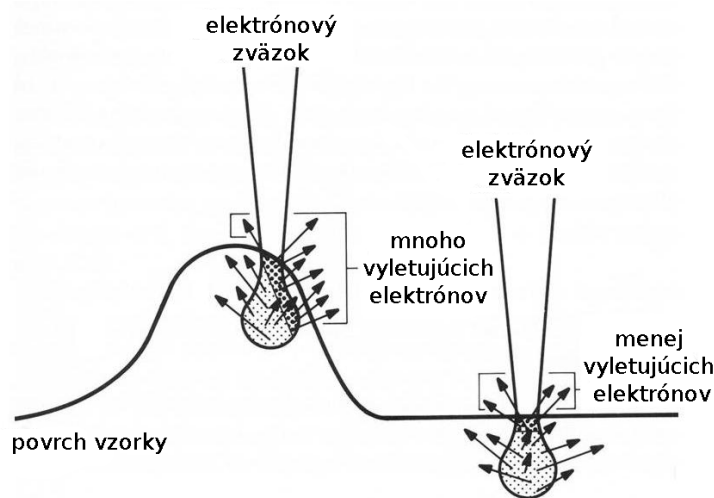
Pri interakcii primárnych elektrónov so vzorkou môžu teda nastať tieto javy:

Emisia sekundárnych elektrónov (SE) - zákon zachovania energie predikuje, že ak elektróny stratia energiu neelastickými zrážkami s elektrónmi



Obr. 1.1: Penetračný objem [1]

látky, potom tieto elektróny túto energiu získajú. Ak navyše sú tieto elektróny slabo viazané k jadrú (na vonkajších orbitáloch), a len malá časť získanej energie sa využije na prekonanie potenciálu, potom sa môžu uvoľniť z atómu ako sekundárne elektróny. Tieto elektróny, podobne ako primárne, konajú elastické a neelastické zrážky a tým strácajú svoju energiu. Veľká časť sekundárnych elektrónov má po uvoľnení sa z atómu energiu rádovo v jednotkách eV , vďaka čomu je ich trajektória v látke veľmi krátka, zvyčajne do 2 nm [2], preto je väčšina SE absorbovaná látkou v penetračnom objeme. Len malá časť SE dokáže opustiť látku do okolia. Priemerná hĺbka, z ktorej sekundárne elektróny môžu uniknúť, je malá ($< 2\text{ nm}$) a nazýva sa úniková hĺbka. Detekcia sekundárnych elektrónov nám poskytuje informácie len z povrchovej časti látky, čo nám umožňuje získať topologický kontrast povrchu vzorky. Množstvo takýchto elektrónov na jeden primárny elektrón typicky závisí od chemického zloženia látky, od energie primárneho elektrónu E_0 a uhla dopadu primárnych elektrónov ϕ a označuje sa taktiež pojmom výťažok na primárny elektrón - δ . Uhlavú závislosť je možné vyjadriť pomocou vzťahu [2]:

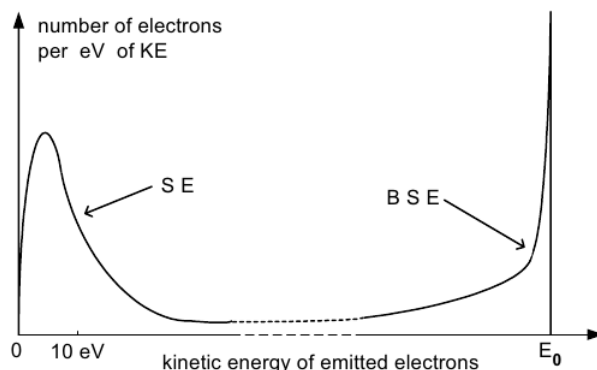


Obr. 1.2: Hranolový jav [3]

$$\delta(\phi) = \frac{\delta(0)}{\cos \phi}, \quad (1.2)$$

kde $\delta(0)$ je výťažok SE pri nulovom uhle dopadu (uhol dopadu je uhol medzi kolmicou a trajektóriou dopadajúcej častice). Typické hodnoty δ sú v rozmedzí 0,1 - 10. Pre danú vzorku výťažok sekundárnych elektrónov klesá s narastajúcou energiou E_0 , pretože väčšia energia primárnych elektrónov spôsobí menšie množstvo neelastických zrážok v rámci únikovej hĺbky. Na obrázku 1.2 je možné vidieť, že množstvo uvoľnených sekundárnych elektrónov sa zvýši, ak je penetračný objem súčasťou povrchu vzorky, teda vyvýšeniny na vzorke produkujú väčšie množstvo sekundárnych elektrónov ako plochá vzorka. Z vyhlbenín na vzorke uniká menej sekundárnych elektrónov, keďže tie sa môžu znova zachytiť na vzorke (neuniknú z danej jamy).

Emisia spätne odrazených elektrónov (BSE) - malý zlomok primárnych elektrónov je spätne odrazený ($\theta > 90^\circ$) s minimálnou stratou počiatočnej energie. Takéto elektróny nazývame spätne odrazené (BSE - backscattered electrons). Ako je možné vidieť na obrázku 1.1, tak spätne odrazené elektróny pochádzajú z väčšej hĺbky ako sekundárne elektróny, ktorá je približne rovná polovici celkovej penetračnej hĺbky. Pomocou spätne odrazených elektrónov je možné získať dobrý materiálový kontrast látky, keďže účinný prierez pre elastický rozptyl je pre veľké uhly dopadu úmerný Z^2 .



Obr. 1.3: Kinetická energia emitovaných elektrónov [2]

Prechod vybudенých atómov s chýbajúcim elektrónom do základného stavu - prechod je uskutočnený pomocou vyžiarovania charakteristického röntgenového žiarenia. Na tomto jave je založená analytická metóda určenia materiálového zloženia vzorky - disperzná röntgenová spektroskopia (EDX - Energy dispersive X-ray spectroscopy).

Prechod atómu s chýbajúcim elektrónom z vybudенého stavu do základného za súčasného uvoľnenia energie prostredníctvom vyžiarovania fotónu

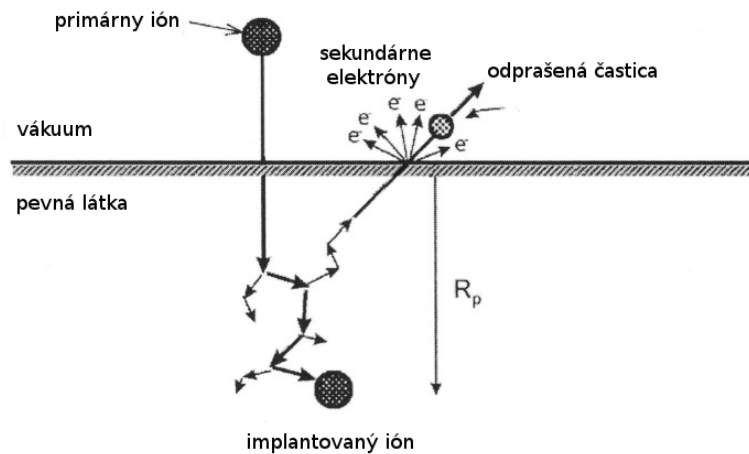
Emisia Augerových elektrónov - prechod elektrónu z vyššej hladiny do nižšej za súčasného predania energie elektrónu nachádzajúceho sa vo vonkajšej hladine a tým k jeho následnému uvoľneniu sa z atómu.

Pohltenie primárneho elektrónu vzorkou

Ako je možné vidieť na obrázku 1.3, kinetická energia emitovaných elektrónov je závislá na druhu interakcie, čo umožňuje konštrukciu detektorov, ktoré dokážu zobrazovať rozličné informácie, poskytnuté odlišnými javmi emisie elektrónov.

1.2 Dopad iónu na povrch pevnej látky vo vákuu

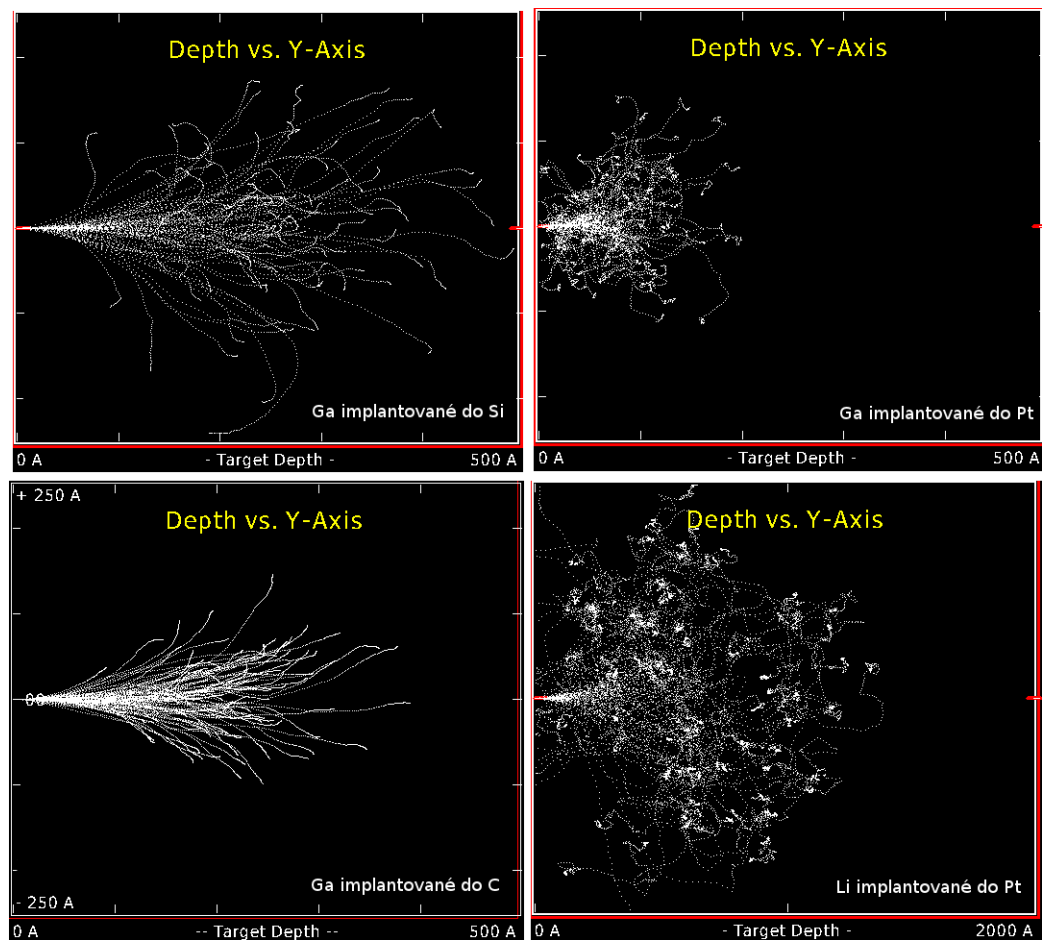
Zrážka iónu s povrchom pevnej látky spôsobuje množstvo interakcií iónov s atómami látky, súvisiacich so stratou kinetickej energie týchto iónov. Nastávajú elastické a neelastické zrážky, pri ktorých sa prenáša hybnosť na atómy vzorky. Ak povrchový atóm získa pri týchto zrážkach dostatočnú kinetickú energiu na prekonanie povrchovej väzbovej energie, potom môže byť odprášený z povrchu vzorky.



Obr. 1.4: Interakcia iónov s pevnou látkou [4]

Ak primárny ión nie je spätne odrazený, môže nastať prípad, že takýto ión stráca pri jednotlivých zrážkach počas pohybu v látke energiu, až kým nedosiahne určitú hĺbku vo vzorke R_p - implantačná hĺbka, kde sa usadí a tým ju znečistí, viď obrázok 1.4. Takýto jav sa nazýva implantácia. Tento proces je vždy kombinovaný s radiačným poškodením, ktoré môže zapríčiniť amorfizáciu časti vzorky [5, 6, 7], ktorej primárny ión dodal pri zrážkach energiu. Neelastické zrážky iónov zo vzorkou produkujú sekundárne elektróny, fonóny, plasmóny a röntgenové žiarenie [4]. Sekundárne elektróny môžu byť detekovateľné a použité na zobrazovanie vzorky. Niektoré odprašené častice môžu mať formu sekundárnych iónov a tiež môžu byť detekované a použité na zobrazenie vzorky. Na jeden dopadnutý primárny ión pripadá približne jeden sekundárny elektrón a 0,1 - 0,001 sekundárnych iónov [4]. Ďalším javom, ktorý je treba vziať v úvahu, je redepozícia odprašených častíc, ktorá prebieha v okolí miesta, na ktoré dopadajú ióny. Vplyv to má hlavne na odprašovanie materiálu z väčšej hĺbky, kde sa môže redepozícia materiálu vyrovnať odprašovaniu, teda v takom prípade existuje maximálna hĺbka, z ktorej sa materiál dá odprašovať.

Implantačná hĺbka silne závisí na druhu iónov, s ktorými vzorka interaguje, a samozrejme na druhu častíc, ktoré tvoria vzorku. Na kalkuláciu implantačnej hĺbky pre niektoré kombinácie materiálov bol využitý voľne prístupný program SRIM [8], ktorý zahrňuje súbor aplikácií, ktoré vyhodnocujú trajektórie a implantačnú hĺbku iónov do pevnej látky použitím kvantovo-mechanických simulácií. Program bol použitý v prácach [4, 5, 9]. Ako príklad je uvedená implantácia iónov gália,



Obr. 1.5: SRIM, implantácia Ga⁺ do Si, C, Pt a implantácia Li do Pt

keďže tie sa vyskytujú v rámci mojej práce a iónov lítia na porovnanie rozdielu medzi implantovaním ťažších a ľahších iónov. Počiatočná energia iónov je nastavená na 30 keV . Porovnanie grafov je možné vidieť na obrázku 1.5. Implantačná hĺbka iónov je závislá od ich atómového čísla, ako je vidieť v grafoch pre implantáciu gália a lítia do platiny, kde gálium dosahovalo maximálnu implantačnú hĺbku 20 nm a ióny lítia dosahovali hĺbku cez 100 nm .

2. Depozícia materiálu

Existuje mnoho spôsobov, ktorými môžeme nanášať materiál na povrch vzorky. Takéto metódy môžeme rozlíšiť na fyzikálne a chemické.

Chemická depozícia - tekutý prekursor podstupuje chemickú zmenu na povrchu pevnej vzorky, na ktorom zanecháva vrstvu v pevnom skupenstve. Príkladmi tejto depozície sú depozícia z kvapalnej fázy, chemické naparovanie (plazmatické naparovanie).

Fyzikálna depozícia - užíva mechanický, elektromechanický alebo termodynamický spôsob tvorby tenkej vrstvy pevnej látky. Je to napríklad fyzikálne naparovanie, tepelná depozícia, naprašovanie.

Indukované chemické naparovanie

Príkladom chemickej depozície, ktorá môže byť využitá v zariadeniach s fokusovaným zdrojom elektrónov, respektíve iónov, je elektrónmi alebo iónmi indukované chemické naparovanie. Prekursorom môže byť plyn, kvapalina, alebo tuhá látka. Kvapalina a tuhá látka ale musia byť uvedené do plynného skupenstva, či už sublimáciou alebo vyparovaním, ale tieto procesy musia byť kontrolované indukované vo vysokovákuovej komore. Proces rozkladu prekursora je závislý od energie dopadajúcich elektrónov. Pre väčšinu typov prekursora musí byť energia rozkladajúceho elektrónu nižšia ako 1 keV [10]. Tento fakt ale nevylučuje použitie elektrónového, respektíve iónového zväzku s vyššou energiou. Ako je diskutované v kapitole 1, tak dopad elektrónu na povrch látky sprevádza uvoľňovanie sekundárnych elektrónov, ktorých maximálny počet sa uvoľňuje pre energiu nižšiu ako 10 eV , ako je vidieť na obrázku 1.3. Dopad iónu na povrch látky sám o sebe nespôsobuje rozklad adsorbovaného prekursora, ten je taktiež spôsobený sekundárnymi elektrónmi, ktoré sa pri dopade uvoľňujú (kapitola 1).

Druh prvkov, ktorý je možné týmto spôsobom naparovať, je obmedzený prvkami, ktoré dokáže prekursor niesť, tak aby si zachoval štiepiteľnosť po interakcii s elektrónom. Zoznam prvkov a zlúčenín, ktoré môžu byť takto nanášané je rozsiahly a v oblasti prebieha neustály vývoj.

Existujú materiály, ktorých adsorbciou na vzorke a ich následným rozložením elektrónmi, môžeme urýchliť proces odprašovania. Častica, adsorbovaná na vzorke, naviaže povrchové atómy tak, že pri odprašovaní je celá táto častica spolu z naviazanými atómami zo vzorky odstránená a tým znásobuje efekt odprašovania [10].

Je samozrejmé, že procesy odprašovania a depozície sa nedajú oddeliť, čo pri zle nastavených parametroch môže spôsobiť zničenie vrstvy, ktorú sme chceli ochrániť depozíciou. Deponovaný materiál nie je chemicky čistý, nachádzajú sa v ňom implantované ióny, aj adsorbované molekuly prekursora, ktoré sú prekryté ďalšími deponovanými vrstvami.

3. Elektrónové a iónové techniky v mikroskopii

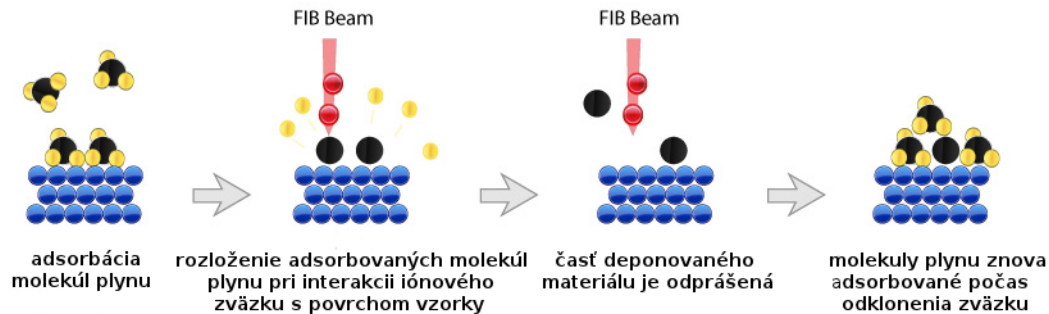
Rozlišovacia schopnosť elektrónových mikroskopov je závislá na vlnovej dĺžke elektrónov, ktorá je určená ich hybnosťou. Napríklad vlnová dĺžka elektrónov urýchlených potenciálovým spádom 50 V je približne $\lambda \approx 0,17\text{ nm}$ [2], teda je porovnateľná s rozmermi atómov a elektróny s takouto energiou sú silne ovplyvnené difrakciou na atómoch kryštálovej mriežky. Zväčšenie urýchľovacieho potenciálu umožňuje dosahovať lepšie rozlíšenia v elektrónovej mikroskopii. Elektrón urýchlený potenciálom 50 kV , má vlnovú dĺžku $\lambda \approx 0,005\text{ nm}$ [2], teda menšiu ako rozmer atómu a dokáže preniknúť vo vzorke do hĺbky niekoľkých mikrometrov.

Transmisná elektrónová mikroskopia je založená na prechode elektrónov cez látku. Tým pádom je hrúbka vzoriek, ktoré je možné skúmať, obmedzená, typická je hrúbka od 10 nm do $1\text{ }\mu\text{m}$ [2]. Príprava vzoriek pevných látok pre TEM je zložitá záležitosť vyžadujúca špecifické techniky. Ako bude predmetom tejto práce, na výrobu takýchto vzoriek je možné užiť ďalší typ mikroskopu - riadkovací elektrónový mikroskop kombinovaný s fokusovaným zväzkom iónov.

3.1 Riadkovací elektrónový mikroskop - SEM (scanning electron microscope)

Javy, ktoré spôsobuje dopad elektrónu na povrch nepriesvitnej, dostatočne hrubej vzorky sú opísané v kapitole 1. Z oblasti ožiarenej elektrónmi unikajú rôzne druhy emitovaných častíc, ktoré môžu byť použité na zobrazovanie vzorky. Pri riadkovaní povrchu vzorky sa kontrast obrazu vytvára pomocou porovnania množstva elektrónov vybraného typu (SE, BSE), ktoré sú pri rovnakom ožiarení vzorky z daných miest emitované. Pre pozorovanie v SEM sa využívajú rôzne fyzikálne princípy, či už detekcia sekundárnych elektrónov s topologickým kontrastom, pozorovanie spätne odrazených elektrónov s materiálovým kontrastom alebo analytická röntgenová spektroskopia. Základné princípy týchto javov sú popísané v kapitole 1.

Riadkovacie elektrónové mikroskopy sa v súčasnosti používajú v mnohých vedeckých odboroch, v materiálovom a medicínskom výskume, polovodičovom priemysle alebo forenzných vedách.



Obr. 3.1: Deponovanie materiálu pomocou FIB [11]

3.2 Zväzok fokusovaných iónov - FIB (focused ion beam)

Zväzok fokusovaných iónov je všestranný nástroj užívaný v mnohých oblastiach výskumu. Jednou z jeho schopností je odprašovanie materiálu, ktorej základné princípy sú popísané v kapitole 1. Zobrazovanie vzorky pomocou zväzku fokusovaných iónov má určité výhody oproti riadkovaciemu elektrónovému mikroskopu. FIB podobne ako SEM riadkuje povrch zobrazovanej vzorky.

Pomocou detekcie sekundárnych iónov je možné lepšie zobrazovať materiálový kontrast povrchu, keďže hĺbka, z ktorej daná informácia pochádza, je menšia oproti sekundárnym elektrónom alebo spätne odrazeným elektrónom detekovaným v riadkovacom elektrónovom mikroskope. Jednou z vlastností, ktoré sú nevýhodné, je deštruktívny vplyv iónového zväzku na povrch vzorky. Ak je teda potrebné vzorku len zobrazovať a čo najmenej látky z jej povrchu odprášiť, musí byť použitý zväzok iónov s čo najmenším prúdom, šírkou a energiou. Taktiež časté riadkovanie má na jemnú vzorku deštruktívny vplyv. Ďalšou možnosťou, ako využiť fokusovaný zväzok iónov, je cielená depozícia materiálov. V komore mikroskopu sa môžu nachádzať trysky, ktorými sa na povrch vzorky privádzajú rôzne druhy plynov, ktoré nesú požadovaný materiál - plynné prekursor, v mieste dopadu iónov sa tieto plyny rozkladajú a na vzorke zostáva čistý prvok. Schéma procesu je znázornená na obrázku 3.1.

3.3 FIB-SEM systém

Kombináciou fokusovaného iónového zväzku a riadkovacieho elektrónového mikroskopu vzniká zariadenie, ktoré otvára nové možnosti vo výskume nanotechnológií a materiálovej analýze. Medzi typické aplikácie systému patria: tvorba mikro a nano štruktúr, nanotomografia a 3D rekonštrukcia materiálov, iónová litografia, meranie hrúbky vrstiev, analýza chýb v materiáli, forenzná analýza. Takýto systém sa dá výhodne použiť pri príprave vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop. Medzi jeho výhody patria napríklad [12]:

- navigácia na vzorke je vykonávaná pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu, teda vzorka nie je znečisťovaná implantovanými iónmi
- vzorka je pozorovateľná elektrónovým zväzkom počas úprav vykonávaných iónovým zväzkom, teda môžeme zamedziť zničeniu vzorky
- ďalšia forma depozície, využitie elektrónového zväzku namiesto iónového, umožňuje vytvoriť prvotnú ochrannú vrstvu hrubú niekoľko desiatok nanometrov, čím sa čiastočne zamedzí implantovaniu iónov do vzorky, ktoré nastáva počas iónovej depozície

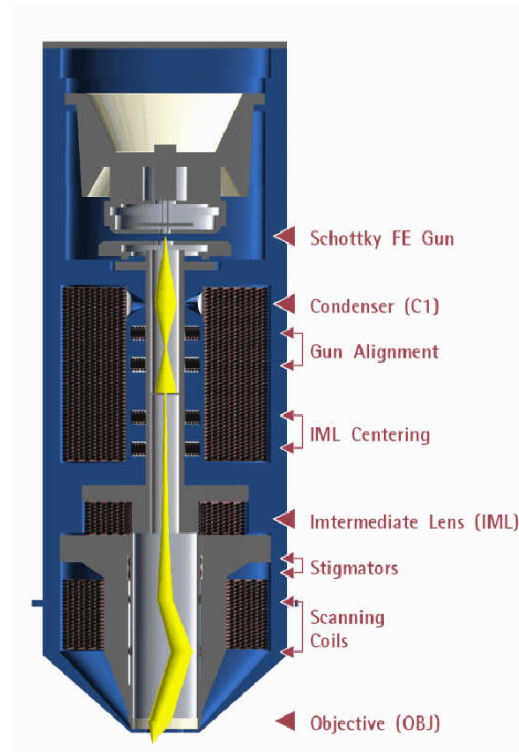
4. Konštrukcia FIB-SEM systému

4.1 Riadkový elektrónový mikroskop

Riadkový elektrónový mikroskop môžeme rozdeliť na dve základné časti - tubus mikroskopu a komoru mikroskopu.

Tubus mikroskopu (viď obrázok 4.1) - je tvorený elektrónovým delom a elektromagnetickými šošovkami s rôznou funkčnosťou.

Komora mikroskopu - obsahuje manipulátor s držiakom vzoriek, rôzne detektory, napríklad detektor sekundárnych elektrónov, detektor spätne odrazených elektrónov a iné, taktiež môže obsahovať nanomanipulátory, využiteľné na manipulácie zo vzorkou.



Obr. 4.1: Obsah tubusu SEM [13]

Elektrónové delo

Elektrónové delo je zdroj urýchlených elektrónov. Skladá sa z katódy, ktorá pod vysokým záporným napätím emituje elektróny, urýchľovacej trubice a anódy, ktorá je zvyčajne uzemnená [2]. Existuje niekoľko druhov emisií elektrónov z katódy, ktoré sa využívajú v riadkovej elektrónovej mikroskopii:

Termoemisía - zdrojom elektrónov je volfrámový drôt, tvarovaný podľa písmena V. Jednosmerným prúdom je žhavený na teplotu 2700 K , pri ktorej volfrám emituje elektróny procesom zvaným termoemisía [14]. Výhodou volfrámového drôtu je jeho chemická stabilita pri pracovnej teplote, nevýhodou je jeho krátka životnosť. Alternatívnym materiálom, ktorý je možné využiť je LaB_6 , ktorému pre emisiu elektrónov postačuje teplota $1400 - 2000\text{ K}$. Produkuje porovnateľné množstvo elektrónov ako volfrámový hrot, ktoré ale emituje z menšej plochy katódy, čo umožňuje vytvoriť zväzok elektrónov s menším polomerom, teda lepším zaostrením.

Elektrostatická (studená) emisía - ak dostatočne zvýšime potenciál na hrote katódy, potom sa môže potenciálová bariéra zúžiť natoľko, že umožní únik elektrónu z povrchu pomocou tunelového javu. Keďže teplotná excitácia nie je potrebná, tento zdroj elektrónov je možné používať pri normálnej teplote a jeho životnosť je vysoká. Veľkou nevýhodou je potreba ultra vysokého vákua (UHV), bez ktorého sa zdroj správa nestabilne. Výhodou je, že katóda vytvára bodový zdroj elektrónov, ale množstvo elektrónov takto emitovaných je malé.

Schotkyho emisía - vysoký potenciál na volfrámovom hrote (10^8 V/m) zužuje potenciálovú bariéru, ktorú musia elektróny prekonať. Vlákno je zahriate na teplotu 1800 K , ktorá chráni hrot pred kontamináciou a spolu s povrchovou vrstvou oxidu zirkónu ZrO , prítomnou na hrote, zlepšuje emisiu elektrónov. Vysoké elektrické pole je vytvorené extraktorom, ktorý je umiestnený tesne pred hrotom. Extraktor je kladne nabitý na potenciál o veľkosti niekoľkých kilovoltov, zmenou ktorého môžeme ovplyvňovať emisný prúd. [13]

Ďalšia súčasť dela je Wehneltov valec, ktorý takmer kompletne obklopuje volfrámovú, respektíve LaB_6 , katódu, až na malú oblasť v oblasti hrotu katódy. Funkciou tohto valca, ktorý má potenciál nižší ako katóda, je selekcia elektrónov emitovaných len z oblasti hrotu katódy, čo zaručí presnejšie formovanie elektrónového zväzku a tým vyššie rozlíšenie celého prístroja.

Sústava elektromagnetických šošoviek - SEM

Ako je možné vidieť na obrázku 4.1, tak v riadkovacom elektrónovom mikroskope sa používajú rôzne druhy magnetických šošoviek. Ako prvá po elektrónovom dele je umiestnená silná magnetická šošovka (na obrázku 4.1 - Condenser C1), ktorej napätím môžeme regulovať množstvo elektrónov, ktoré prechádzajú optickou osou. Ohnisková vzdialenosť závisí nepriamo úmerne na budení kondenzátorovej šošovky, vďaka čomu je miesto prekríženia zväzku pri väčšom budení ďalej od apertúrnej clony. Excitačným napätím na kondenzátorovej šošovke teda môžeme meniť veľkosť stopy elektrónového zväzku, ktorá je dôležitá pre celkovú rozlišovaciu schopnosť SEM a ideálne má byť čo najmenšia.

Následne sú zaradené slabšie šošovky, ktorých úlohou je centrovať elektrónový zväzok. Tieto šošovky vychýľujú zväzok tak, že vstúpi do optickej osi tubusu.

V ďalšom kroku je zväzok elektrónov orezaný apertúrnou clonou, ktorej veľkosť je zvolená vzhľadom k optimálnemu apertúrnemu uhlu a rozlišovacej schopnosti tubusu.

Svetelnosť lúča je ovládaná pomocou medzišošovky IML, ktorej excitácia vyvoláva posun elektrónového zväzku na optickej osi tubusu. Táto nepresnosť sa následne upravuje v cievkach IML [13].

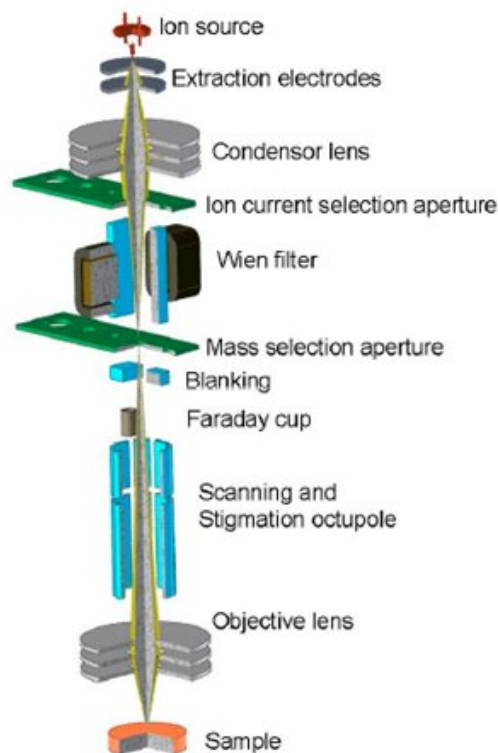
Jednou z refrakčných vád, ktoré má riadkovací elektrónový mikroskop spoločné s optickým, je astigmatizmus. Ten je kompenzovaný stigmátormi. Táto chyba sa prejavuje nesúmerným naťahovaním obrazu (guľové objekty sa javia ako elipsoidálne [2]).

Keďže princíp mikroskopu vychádza z rastrovania po povrchu vzorky, tak súčasťou tubusu sú rastrovacie cievky (scanning coils), ktoré vychýľujú elektrónový zväzok v požadovanom smere.

Poslednou magnetickou šošovkou je objektív OBJ (objective OBJ). Objektív formuje konečný elektrónový zväzok. Jeho excitáciou môžeme meniť pracovnú vzdialenosť, na ktorú sú elektróny fokusované.

4.2 Fokusovaný zväzok iónov

Taktiež sa skladá z tubusu mikroskopu a komory, ktorá je v experimentálnom usporiadaní zdieľaná s komorou riadkovacieho elektrónového mikroskopu. Znázornenie súčasti, z ktorých sa tubus skladá je na obrázku 4.2.



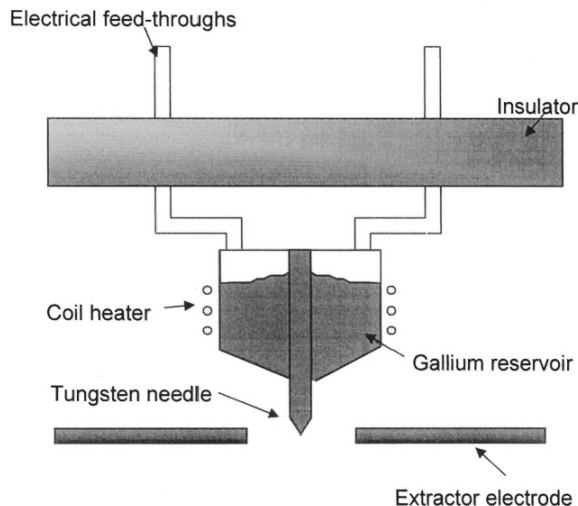
Obr. 4.2: Obsah tubusu FIB [13]

Iónové delo

Iónové delo je zdroj akcelerovaných kladných iónov. Jeho súčasťou je hrot, supresor a extraktor, schéma vid' obrázok 4.3. Na hrot je privedený kladný potenciál. Na hrot je napojený rezervoár zdroja iónov. Ako zdroj sa používajú čisté prvky (Ga, In, Sn, Al, Cs) alebo zlúčeniny (Au-Si-Be, Pd-As-Be).

Špeciálne výhodné je použitie gália, lebo má niekoľko užitočných vlastností [4]: jeho teplota topenia je 29.8°C , čo minimalizuje interakciu s volfrámovým hrotom; má malú voľnú povrchovú energiu, teda sa správa dostatočne viskózne na povrchu hrotu; jeho malý tlak pár je dôležitý pre čistotu vákuového prístroja, umožňuje užívanie pokiaľ sa neminie zásoba prvku; jeho emisná charakteristika má malý energetický rozptyl.

Emisia iónov gália Ga^{+} prebieha v dvoch stupňoch: v prvom kroku je Ga ohrievané, následne sa topí, tečie a namočí volfrámový hrot s priemerom $2 - 5\ \mu\text{m}$ [4]. Len čo je gálium roztavené, zostáva tekuté rádovo týždne, vďaka jeho vlastnos-



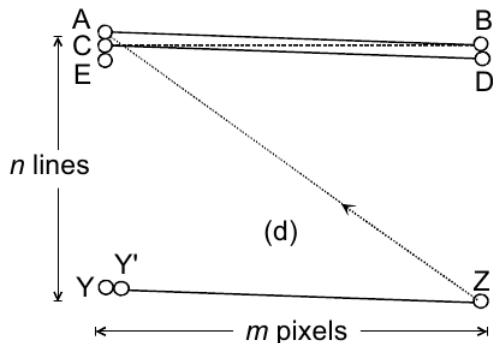
Obr. 4.3: Iónové delo [4]

tiam. Elektrické pole rádu kilovoltov vytvárané extraktorom na koniec mokrého hrotu spôsobuje, že kvapalné gálium formuje takmer bodový zdroj vo forme Taylovho kužela [13] s priemerom $2-5\text{ nm}$. Druhá fáza začína s nastolením rovnováhy, vďaka malému priemeru sformovanej gálievej špičky na hrote je možné po aplikovaní elektrického poľa extrahovať ióny gália. Prúd iónov, ktorý je možné takto vytvoriť je rádu 10^8 Acm^{-2} [4]. Pri rovnováhe sil tečúce gálium kontinuálne nahrádza emitované ióny. Emisia iónov závisí od extrakčného napätia. Celý systém iónového delu sa správa ako zdroj zväzku iónov s priemerom približne 10 nm , energiou $1-30\text{ keV}$, emisným prúdom približne $1\text{ }\mu\text{A}$ a uhlovou intenzitou $10\text{ }\mu\text{A/sr}$ [13].

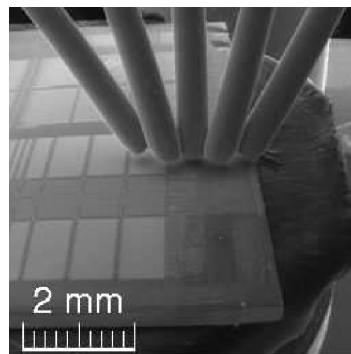
Iónová optika fokusovaného zväzku iónov

Supresor je elektróda, ktorá stabilizuje emisný prúd zmenou vlastného potenciálu. Je umiestnená za hrotom, teda nemá vplyv na iónovú optiku. Umožňuje získať iónový zväzok s časovo nezávislou intenzitou a stabilným zaostrením na povrch vzorky.

Potom nasleduje kondenzátor (condenser), čo je silná elektrostatická šošovka, ktorá spolu s clonovým meničom (aperture changer) určuje konečný prúd iónov a veľkosť stopy fokusovaného iónového zväzku. Následne je v tubuse umiestnený Wienov filter a clona pre hmotnostnú selekciu, ktoré dokážu vyselektovať jeden typ iónov, čo sa využíva hlavne pre zlúčeninové zdroje iónov. Ďalej nasledujú



Obr. 4.4: Schéma riadkovania [2]



Obr. 4.5: GIS v pracovnej polohe [13]

elektrody, ktoré umožňujú úplne odkloniť zväzok zo vzorky (blanking electrodes), ktorý je počas odklonenia nasmerovaný do Faradayovej kliečky (Faraday cup). Umožňuje rýchly zákryt a odkryt, čo je dôležité pre rýchle zobrazovanie a rýchle vytváranie komplikovaných štruktúr. Následne je umiestnený elektrostatický oktupól, ktorý presne umiestňuje zväzok na povrch vzorky. Jeho ďalšími funkciami sú: vychýľovanie zväzku kvôli riadkovaniu vzorky, korekcia riadkovaného obrazu voči tepelným posunom a taktiež úprava astigmatizmu zväzku.

4.3 Princíp vytvárania snímky - SEM, FIB

Základný princíp riadkovacieho mikroskopu je horizontálne riadkovanie vzorky. Jeho schéma je znázornená na obrázku 4.4. Zväzok (elektrónov alebo iónov) sa pohybuje v dvoch smeroch, v smere x sa pohybuje z miesta vzorky A do miesta B. Následne sa vráti na začiatok riadka, ale už o trochu posunutý v smere y (bod C), kde začína znovu riadkovať vzorku v smere x až dospeje do bodu D. Frekvencia riadkovania je teda rôzna pre tieto smery, vzťah medzi frekvenciami môžeme vyjadriť ako: $f_y = f_x/n$, kde n je počet riadkovaných bodov v smere x . Z koncového bodu Z sa potom lúč vracia do počiatočnej polohy. V modernom mikroskope je výstupný signál generovaný digitálne, čo umožňuje ľahké ukladanie získaných dát do počítačovej pamäte na neskoršiu analýzu.

4.4 Vstrekovací systém plynov - GIS (Gas injection system)

Ako bolo povedané v kapitole 2, fokusovaný iónový zväzok a fokusovaný elektrónový zväzok je možné využiť na depozíciu materiálov, ak sú do komory mikroskopu privedené kapiláry, cez ktoré prúdi plyný prekursor na povrch vzorky, príklad vid' obrázok 4.5. Kapiláry sú umiestnené na držiaku, ktorý má tri stupne voľnosti, aby bolo možné korigovať ich polohu. Komora mikroskopu, kde prebiehajú procesy depozície a odprašovania, je oddelená od elektrónového a iónového dela, ktoré majú vlastný systém čerpania, aby bolo zabránené ich kontaminácii.

5. Experimentálne usporiadanie

Základným experimentálnym vybavením bol mikroskop LYRA \FEG od firmy Tescan, ktorého súčasťou je riadkovací elektrónový mikroskop, fokusovaný iónový zväzok, systém vstrekovania plynov, držiak vzoriek a nanomanipulátor. U riadkovacieho mikroskopu sú k dispozícii detektory sekundárnych elektrónov a späťne odrazených elektrónov. Pre elektrónový zväzok je možné nastaviť energiu dopadajúceho elektrónu od 200 eV po 30 keV a celkový prúd zväzku od 1 pA po $1\text{ }\mu\text{A}$. Pri energii 30 keV je rozmer dopadajúceho zväzku $3,2\text{ nm}$. Riadkovacia elektrónová časť mikroskopu poskytuje viacero módov zobrazenia vzorky, ktoré sú spolu s ich základnými charakteristikami zaznačené v tabuľke 5.1. Emisia elektrónového dela je vykonávaná pri tlaku nižšom ako 10^{-7} Pa . Na emisiu elektrónov sa využíva Schotkyho efekt pri potenciálovom spáde 10^8 V/m a teplote volfrámového vlákna 1800 K [13].

Mód	Zapnuté šošovky	Charakteristika
RESOLUTION	OBJ	vysoké rozlíšenie, nízka hĺbka ostrosti
DEPTH	OBJ, IML	dobré rozlíšenie, zvýšená hĺbka ostrosti
FIELD	IML	horšie rozlíšenie, vysoká hĺbka ostrosti, široké obrazové pole
WIDE FIELD	OBJ, IML	extrémne široké obrazové pole, minimalizované skreslenie obrazu, malé rozlíšenie
BEAM BLANKER	-	používaný pri elektrónovej depozícii

Tabuľka 5.1: Zobrazovacie módy SEM

V tejto práci boli na pozorovanie využité módy RESOLUTION a WIDE FIELD, z dôvodu potrebného zobrazovania pri vysokom rozlíšení a lokalizovania jednotlivých súčastí pri manipuláciách a depozícii materiálov.

Funkčnosť elektrónového zväzku je obohatená funkciou BEAM BLANKER, pomocou ktorej je možné vykonať elektrónmi indukovanú depozíciu materiálu. Spočíva v zastavení elektrónového zväzku pred začatím depozície na okraji volenej štruktúry, aby sa pri otvorení trysiek GIS nevykonávala depozícia na iných častiach vzorky ako je nastavené.

Pre emisiu iónov vo FIB je požiadavka vákua v iónovom dele vyššia, pracovný tlak musí byť nižší ako $5 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$. Priemer iónového zväzku je udávaný výrobcom ako 50 nm a nie je ho možné meniť. Rozmedzie možných dosiahnuteľných energií dopadajúceho iónu je od 1 eV po 30 keV . Pre obe zariadenia, FIB aj SEM, je pracovné vákuum v komore mikroskopu rovnaké, tlak musí byť nižší ako 10^{-2} Pa .

Na zobrazovanie, deponovanie, respektíve odprašovanie pomocou iónového zväzku sa užívajú rôzne druhy nastavenia apertúr. FIB poskytuje možnosť nastaviť sedem druhov tejto clony, pričom apertúra 7 je určená na silné odprašovanie, apertúra 6 na leštenie, apertúrou 5 je možné jemné leštenie, depozícia materiálu a zobrazovanie, nižšie apertúry sú určené na zobrazovanie, ale v práci nie sú využité, pretože neposkytujú dostatočnú ostrosť obrazu. V rámci merania používam apertúry 5 až 7, spolu z nastaveniami napätí na kondenzačnej šošovke a prúdu iónov sú údaje uvedené v tabuľke 5.2. Prúd zväzku je možné apertúrami regulovať v rozsahu od 1 pA po 1 nA .

Ďalšími dôležitými parametrami pre depozíciu sú dwell time a overlap. Dwell time určuje, ako dlho je iónový alebo elektrónový zväzok zameraný na to isté miesto. Pri depozícii je dwell time kratší ako pri odprašovaní a leštení, lebo ak by boli tieto doby rovnaké, potom by bol všetok deponovaný materiál odprášený. Parameter overlap určuje, po akých krokoch je iónový alebo elektrónový zväzok zameriavaný na vzorku. Overlap 1 značí, že kruhové oblasti, ktoré sú zasiahnuté zväzkom častíc sa dotýkajú, overlap nižší ako 1 znamená prekrytie týchto oblastí a väčší ako 1 spôsobuje že medzi dvoma susednými miestami, na ktoré dopadá zväzok je medzera, ktorej šírka je vyjadrená v jednotke rozmeru stopy.

mód	apertúra	priemer clony [μm]	napätie na kondenzore [kV]	prúd iónov [pA]	použitie
A5	5	500	25,00	150 - 250	jemné leštenie, zobrazovanie, depozícia
A6	6	600	25,00	800 - 900	leštenie
A7	7	700	25,59	10000 - 13000	odprašovanie

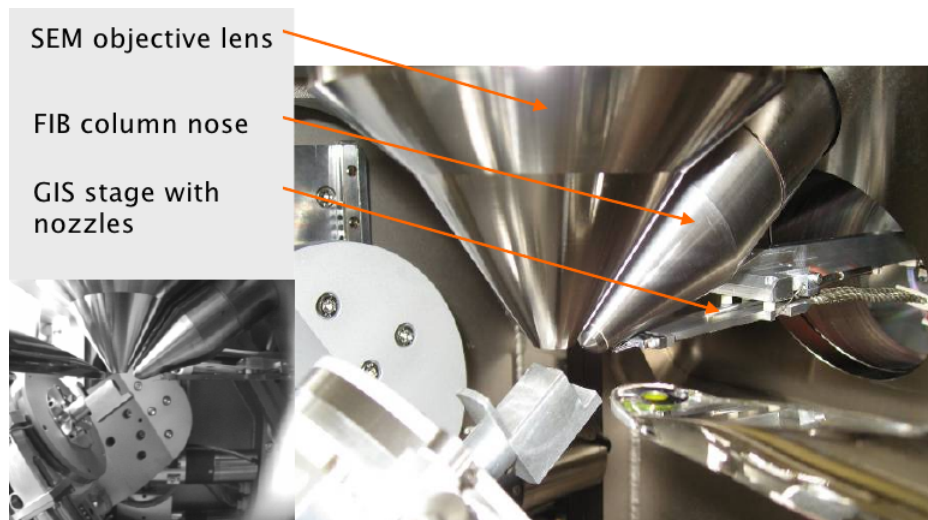
Tabuľka 5.2: Parametre použitých módov - FIB

Depozíciou, respektíve odprašovaním pomocou iónov aj elektrónov, je možné vytvárať rôzne štruktúry, preddefinované v špeciálnom programe na mikroskope LYRA \FEG. Na výber sú základné geometrické útvary, ktoré môžu byť vyplnené alebo obrysové. Je možné vopred definovať spôsob expozície či už zľava do prava, alebo zo stredu štruktúry ku jej okraju a podobne.

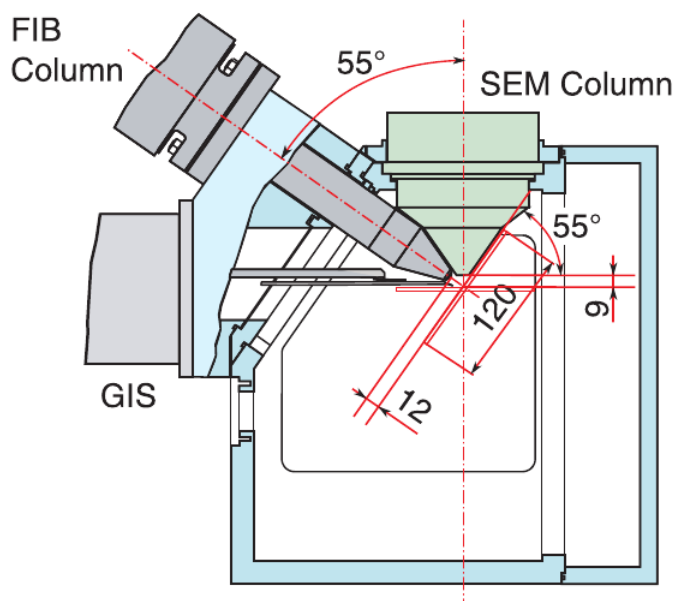
Pre systém vstrekovania plynov (GIS) je k dispozícii päť druhov prekursorov schopných sa adsorbovať na povrch vzorky. Platina, volfrám a oxid kremičitý sa používajú na depozíciu materiálu, voda a fluorid xenonátý pomáhajú odprašovať materiál. Tieto prekursory musia byť pred ich použitým zahriate na ich pracovnú teplotu, ktorá sa odlišuje pre jednotlivé prekursory. Vzorka, na ktorú sa deponuje materiál musí byť naklonená, lebo kapiláry GIS sú umiestnené vo vodorovnej

polohe, tým pádom by nemohli byť priblížené k povrchu vzorky.

Umiestnenie jednotlivých experimentálnych súčastí mikroskopu je znázornené



Obr. 5.1: Komora mikroskopu [13]



Obr. 5.2: Geometrická konfigurácia mikroskopu Lyra [13]

na obrázkoch 5.1 a 5.2. Pracovná vzdialenosť, pre ktorú je možné deponovať materiál a odprašovať povrch vzorky (na ktorú sú FIB a ostatné súčasti mikroskopu projektované) je 9 mm od ústia objektívu SEM.

Komora mikroskopu taktiež obsahuje nanomanipulátor, ktorý má tri stupne voľnosti. Ovláda sa ručným ovládačom, na ktorom je možné nastaviť rôzne rýchlosti pohybu, v závislosti aká jemná je práca, ktorú potrebujeme vykonať.

6. Tvorba lamely

Pre požiadavky transmisnej elektrónovej mikroskopie je potrebné získať vzorky, ktoré budú mať parametre vhodné na pozorovanie. Existuje niekoľko experimentálnych postupov ako tieto vzorky vytvoriť. Príkladom sú štiepenie a rezanie, ktoré ale poväčšine nepostačujú a je potrebné použiť ďalšie metódy. Pre tvrdé materiály sa používa ultrazvukové vŕtanie. Týmito postupmi je možné získať vzorky s hrúbkou okolo 3 mm . Následne sa užíva brúska, na ktorej povrchu je diamantový, respektíve kremenný prach. Po aplikovaní tejto metódy má vzorka v centrálnej časti hrúbku približne $10 - 50\text{ }\mu\text{m}$, časti vzdialenejšie od stredu vzorky môžu mať hrúbku $100 - 400\text{ }\mu\text{m}$ [2]. Predchádzajúce metódy predstavujú mechanické opracovávanie vzorky. Nevýhodou mechanických metód je narušenie povrchovej vrstvy vzorky, a preto sa pristupuje ešte k iným, nemechanickým metódam.

Takouto metódou je napríklad aplikácia rozpúšťadla. V praxi sa postupuje tak, že vzorka je buď z jednej alebo oboch strán ponorená, respektíve oprašovaná chemikáliou, a to dovtedy, kým nezačne byť priesvitná [2]. Inou metódou je elektrochemické stenčovanie, ktoré využíva presnejšie kontrolované aktivované aplikovanie rozpúšťadla. Často užívaným je taktiež proces stenčovania vzorky vo vákuu pomocou aplikácie argónových iónov na povrch, ktoré odprašujú jednotlivé atómy, a tým stenčujú výslednú vzorku, lamelu.

V tejto práci sa zaoberám výrobou lamiel in-situ pomocou mikroskopu popísaného v kapitole 5. Metóda spočíva vo vytvorení lamely, ktorá je vertikálnym prierezom povrchu vzorky. Táto technika zasahuje len relatívne malú časť vzorky a teda je možné vytvoriť postačujúce množstvo lamiel pre experimentálne účely.

V nasledujúcich častiach je zaznamenaný postup použitý na výrobu lamiel.

6.1 Depozícia ochranných vrstiev

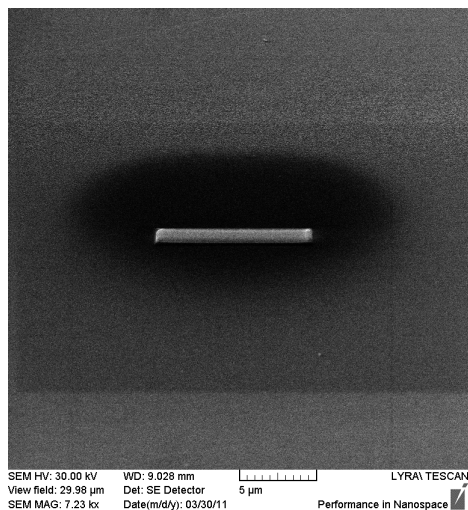
Vzorka, ktorej štruktúru chceme pomocou transmisného mikroskopu zobraziť, musí byť najskôr pripevnená na držiak, ktorý je následne umiestnený na karusel do komory mikroskopu. Tá je následne odčerpaná na pracovné vákuum. Po zaostrení v SEM je vzorka umiestnená do pracovnej polohy pre depozíciu - 9 mm od objektívu SEM. Je naklonená pod uhlom 55° , aby bol uhol dopadu zväzka iónov kolmý na rovinu povrchu vzorky.

Vzorky, ktoré boli pozorované, neboli objemové, cieľom bolo zobraziť tenkú vrstvu, ktorou boli pokryté. Preto je vďaka javom popísaným v kapitole 1 dôležité, aby bol pozorovaný povrch čo najmenej zasiahnutý iónovým zväzkom, a teda aby

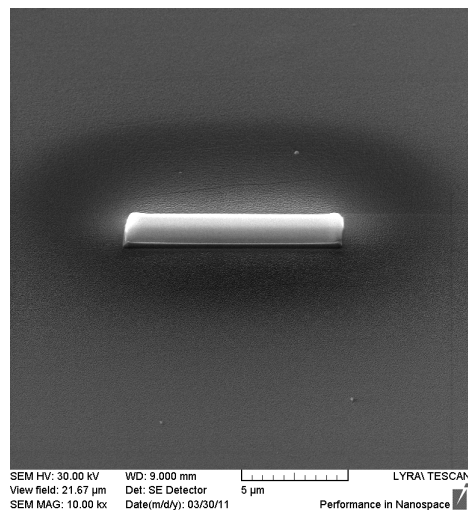
nedošlo k deštrukcii danej vrstvy. Preto bola na depozíciu použitá najprv menej invazívna metóda elektrónovej depozície, ktorou bola vytvorená ochranná vrstva s rozmermi $10 \times 1 \times 0,2 \mu m$, aby povrch vzorky bol chránený pred implantovanými iónmi. Vďaka simulácii v programe SRIM, ktorá bola vykonaná v kapitole 1 je možné vidieť, že napríklad pre platinovú ochrannú vrstvu by mala byť hrúbka vrstvy deponovanej elektrónmi väčšia než $0,2 \mu m$. V experimente je náročné určiť hrúbku elektrónmi deponovanej vrstvy, lebo mikroskop zobrazuje dvojdimenzionálne snímky a náklon o požadovaný uhol je možný len vo FIB, ktorým by bola táto vrstva odprašovaná. Najjednoduchšie je určenie hrúbky elektrónmi deponovanej vrstvy na už vytvorenej lamele, i keď pri použití rovnakých materiálov na elektrónovú a iónovú depozíciu môže byť materiálový kontrast nedostatočný a vrstvy v SEM nerozoznatelné.

Na obrázku 6.1 je uvedený príklad volfrámovej ochrannej vrstvy na vzorke, ktorej povrch bol tvorený naprášeným CeO_2 dopovaným Pt a podklad vysokoorganizovaným pyrolytickým grafitom (HOPG - Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Elektrónová depozícia bola vykonaná v móde SEM - BEAM BLANKER. Energia elektrónov bola $30 keV$, šírka elektrónového zväzku bola $3,6 nm$ a prúd $600 pA$. Dwell time bol $0,08 \mu s$, overlap 1 a trvanie depozície 17 minút.

Následne bola vykonaná depozícia toho istého materiálu, ale s pomocou FIB. Bol použitý mód A5. Ako je vidieť z obrázka 6.2, iónová depozícia je mohutnejšia



Obr. 6.1: Elektrónová depozícia ochrannej vrstvy na povrchu vzorky



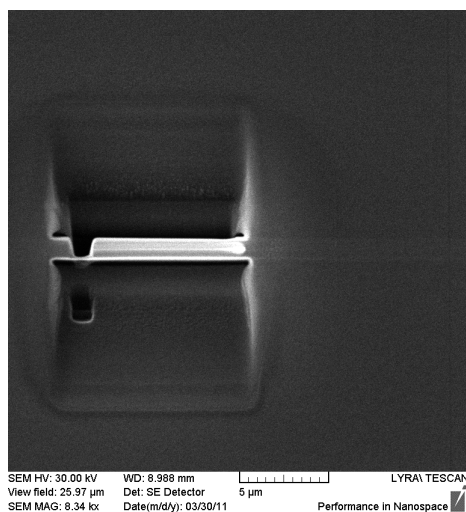
Obr. 6.2: Iónová depozícia ochrannej vrstvy na povrch vzorky

oproti elektrónovej, taktiež jej časová náročnosť bola násobne menšia. Doba elektrónovej depozície bola v závislosti od materiálu od 10 do 20 *min*. Trvanie iónovej depozície bolo 2 po 3 *min*, v závislosti od prúdu iónov vo fokusovanom zväzku.

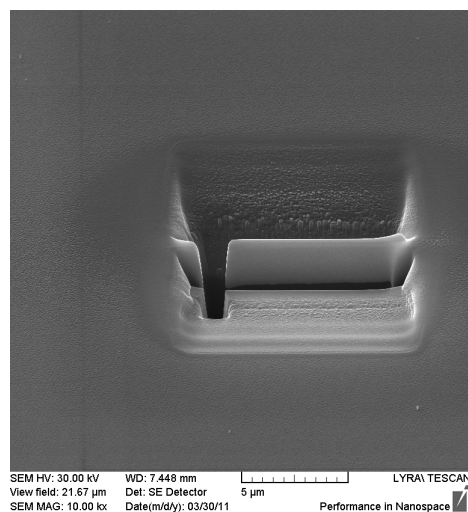
Depozícia vrstvy na obrázku 6.2 bola vykonaná v móde A5 pri prúde 220 *pA*. Energia gáliových iónov bola 30 *keV*, dwell time 0,2 μs , overlap 1 a doba depozície bola 2,5 *min*.

6.2 Vyhĺbenie postranných schodov a hrubé leštenie

Na vyhĺbenie postranných schodov bol použitý mód A7, ktorý je určený na odprašovanie povrchu vzorky. Hodnota prúdu iónov bola približne 10,6 *nA*. Vďaka vytvoreniu ochrannej vrstvy je možné predpokladať, že skúmaný povrch pod ochrannými vrstvami zostane neovplyvnený všetkými manipuláciami, ktoré sú vykonávané. Parametre odprašovania sú nastaviteľné pre rôzne materiály, v tomto prípade je podstatnou objemovou zložkou materiálu HOPG uhlík, keďže prevažuje nad tenkou vrstvou $Pt + CeO_2$ na povrchu. Dwell time je nastavený na 6 μs , overlap 1. Celkový čas odprašovania bol prispôsobený rýchlosti vykonávania procesu. V tomto prípade to bolo 3 *min*, ale pre rôzne materiály je táto doba odlišná



Obr. 6.3: Primárne vyleštená lamela, pohľad zhora



Obr. 6.4: Vyleštená lamela po odrezaní dvoch strán

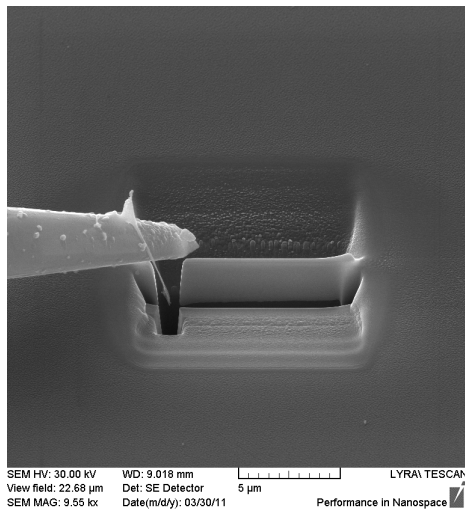
a občasná kontrola úrovne vykonania procesu je potrebná.

Po vyhlbení schodov pokračujem hrubým leštením z oboch strán lamely, ktoré vykonávam v móde A6 pri prúde 830 pA , viď 6.3 (obrázok bol vytvorený v priebehu procesu odprašovania hrán). Dwell time je $6\text{ }\mu\text{s}$ a overlap 1. Smer odprašovania pri leštení volím tak, aby sa odprášené častice nedeponovali späť na povrch lamely. Po dokončení prvotného leštenia hrúbka lamely zodpovedá $\approx 1.5\text{ }\mu\text{m}$.

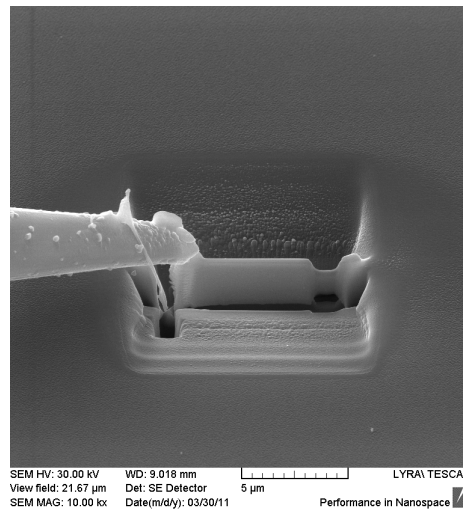
Následne nastavíme polohu vzorky na uhol 0° , zvolený mód A6 a nastavenia ponecháme a iónovým zväzkom odprášime dve hrany lamely, viď obrázok 6.4. Programové vybavenie mikroskopu umožňuje spájať základné geometrické útvary dostupné pre depozíciu a odprašovanie do zložitejších. Pre tieto útvary je možné nastaviť paralelné riadkovanie zväzku, ktoré zabraňuje defektným javom (to znamená, že FIB nebude vytvárať postupne jednotlivé obrazce, ale bude postupovať pre všetky naraz), ktoré by sa tvorili na miestach styku definovaných útvarov.

6.3 Priloženie hrotu, odrezanie poslednej strany a vyzdvihnutie lamely

Ak chceme preniesť lamelu na držiak pre transmisný elektrónový mikroskop, musíme použiť nanomanipulátor, v ktorom je umiestnený hrot. Nanomanipulátor



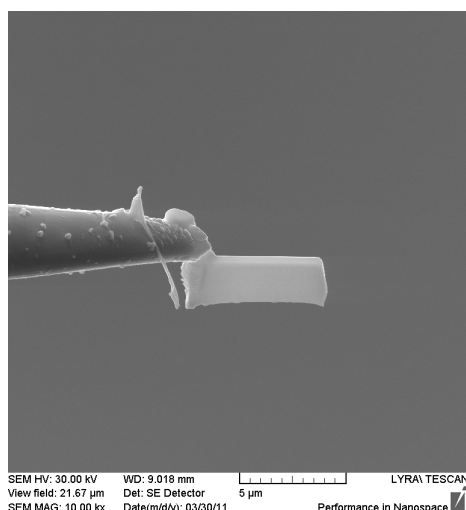
Obr. 6.5: Priblíženie hrotu k lamele



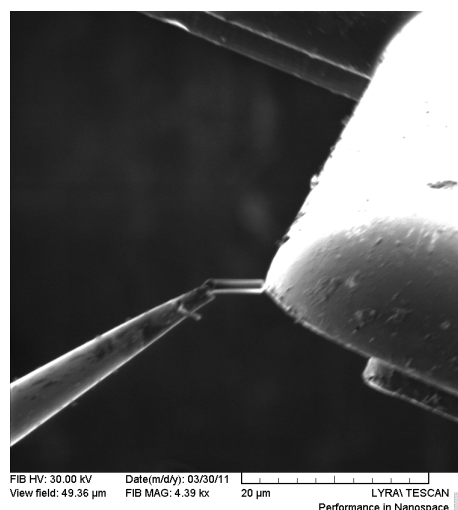
Obr. 6.6: Pripevnenie lamely na hrot a odrezanie poslednej strany

je ovládaný príručným ovládačom, umožňuje pohyb vo všetkých troch smeroch nastaviteľnými rýchlosťami. Použitý bol vždy rovnaký typ volfrámového hrotu, ktorý bol vyrobený firmou Omniprobe plus. Kónický tvar hrotu a malý vrcholový uhol umožňoval jeho viacnásobné použitie.

Vzorku oddialíme z pracovnej vzdialenosti na vzdialenosť, pri ktorej je jej obraz už znateľne rozmazaný. Potom dostaneme manipulátor medzi vzorku a okulár SEM tak, aby bol obraz hrotu ostrý a teda sa nachádzal v pracovnej vzdialenosti od objektívu (9 mm). Následne hrot posunieme bližšie k objektívu, tak aby bol jeho obraz v SEM rozmazaný aby pri návrate vzorky do pôvodnej polohy (9 mm) nedošlo ku kolízii hrotu a vzorky. Po vykonaní tohto postupu sa hrot bude nachádzať tesne nad povrchom vzorky. Pomocou obrazu zo SEM a FIB dostaneme hrot tesne k povrchu lamely, vid' obrázok 6.5. Potom ku vzorke priblížime trysky GIS a upevníme lamelu na hrot pomocou depozície materiálu a následne odprášime poslednú stranu, ktorou je lamela prichytená k povrchu vzorky, snímka dokumentujúca proces vid' obrázok 6.6. Následne lamelu pomocou nanomanipulátora vytiahneme, vid' obrázok 6.7.



Obr. 6.7: Vyzdvihnutá lamela, pripravená na pripevnenie



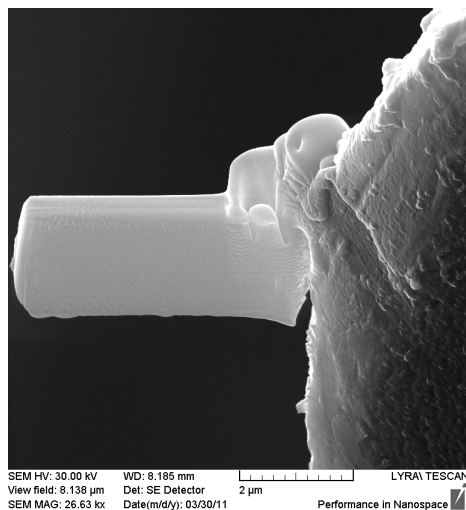
Obr. 6.8: Pripevnenie lamely na držiak pre TEM, FIB - mód A5

6.4 Pripevnenie lamely na držiak pre TEM, finálne leštenie

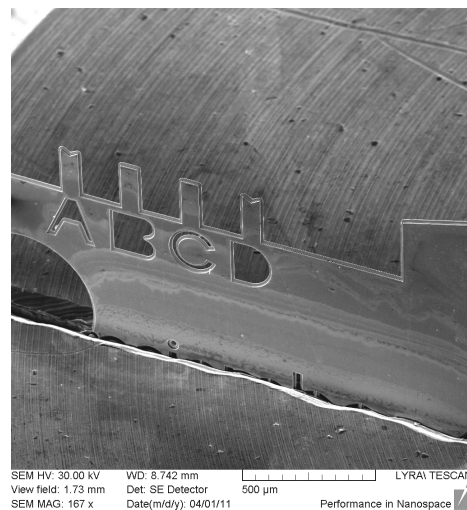
Lamelu podobným spôsobom, ako pri približovaní hrotu, priblížime k držiaku pre TEM, viď obrázok 6.8. Následne pripravíme depozíciu a prichytíme lamelu k držiaku. Materiál deponujeme pomocou iónovej depozície pri nastavení módu A5 a rovnakých parametrov depozície ako pri vytváraní ochrannej vrstvy iónovou depozíciou. Po pripevnení odrežeme hrot taktiež pomocou toho istého nastavenia apertúry, viď obrázok 6.9. Dostaneme lamelu pripevnenú k držiaku, ktorá ale stále nemá vyhovujúcu hrúbku pre pozorovanie pomocou transmisného elektrónového mikroskopu.

Leštenie lamely vykonávame pri nastavení módu A5. Lamelu leštíme z oboch strán tak, aby sa na jej povrchu neredeponoval odprašovaný materiál. Dwell time bol nastavený na $6\ \mu s$ a overlap 1. Energia iónov bola nastavená na $30\ keV$. Pri leštení zadnej strany nakloníme vzorku na 58° . Odprašovanie nastavíme tak, aby smer, ktorým sa hýbe zväzok, bol zhodný so smerom, pod ktorým sa odprašuje materiál. Následne vykonáme odprašovanie z prednej časti, pod uhlom 52° . Náklon vzorky je potrebný, aby sa nevytváral šikmý tvar lamely [15]. Lamelu leštíme až na požadovanú hrúbku vhodnú pre pozorovanie v TEM. Moderné transmisné mikroskopy dokážu zobraziť vzorky o hrúbke do $200 - 300\ nm$.

V rámci pozorovania v TEM je ideálne, aby celková hrúbka lamely bola čo naj-



Obr. 6.9: Pripevnená lamela



Obr. 6.10: Držiak pre TEM

menšia. Keďže sa ale interakciou dopadajúcich iónov vytvára na povrchu amorfná vrstva o hrúbke 15 - 30 *nm* [7], kapitola 1, tak je zrejmé, že pri hrúbke 100 *nm* by výsledná vzorka mohla obsahovať viac ako 50% amorfnej vrstvy, čo už nemusí byť postačujúce pre analýzu. Hrúbku amorfnej vrstvy je možné zredukovať použitím zväzku iónov z nižšou energiou vo finálnych fázach leštenia. Amorfná vrstva vytvorená na kremíku pri energii zväzku 30 *keV* sa stenčí pri použití zväzku s energiou 5 *keV* z 20 *nm* na 2 *nm* [16].

Držiak pre transmisný mikroskop poskytuje priestor pre uchytenie väčšieho množstva vzoriek. Typ držiaka, ktorý bol použitý je zobrazený na obrázku 6.10.

7. Výsledky a diskusia

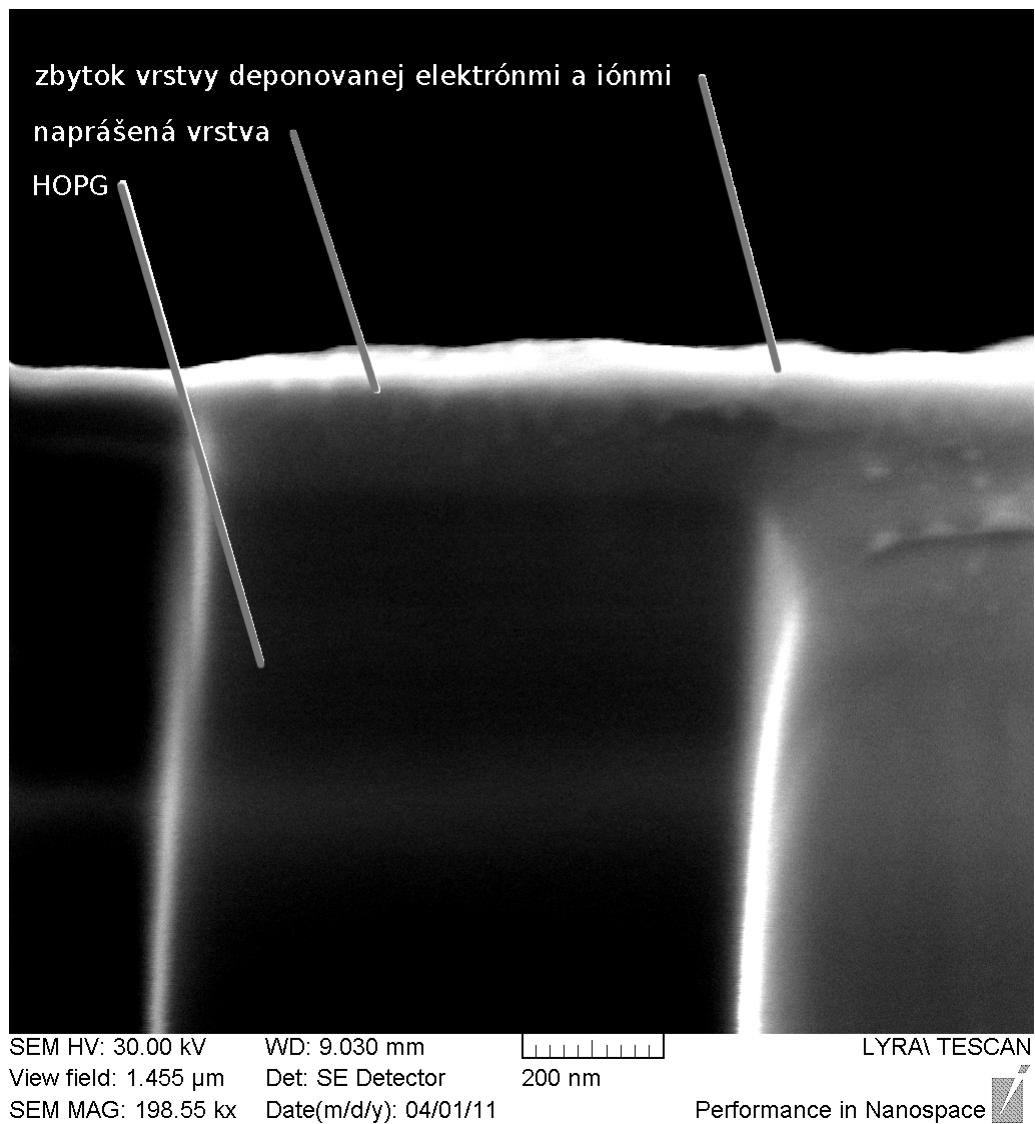
Cieľom výroby lamely je pozorovanie prierezu povrchu vzorky a tenkej vrstvy na jej povrchu. Mikroskop LYRA \FEG poskytuje značné možnosti nastavenia, ktoré umožňujú vyrábať lamely pomocou depozície rôznych materiálov a pri rôznych energiách dopadajúcich elektrónov a iónov. Ak napríklad je povrch látky ktorý chceme zobraziť v TEM, tvorený z časti platinou, potom nie je vhodné použiť platinovú ochrannú vrstvu na takýto povrch, lebo môžeme stratiť veľkú časť informácií o vzorke, keďže zákonite bude materiálové rozlíšenie narušené. Proces výroby sa ale nelíši od postupu popísaného v kapitole 6. Rozdiely sú v príprave prekursora, dobe depozície, dwell time a overlap. Pre rôzne prekursora sa odlišuje ich pracovná teplota, doba chladnutia a proces odplyňovania v mikroskope.

Lamela 1

Lamela 1 bola pripravená zo vzorky, ktorej povrch bol tvorený vrstvou CeO_2 dopovanou Pt a podklad tejto vrstvy bol vysokoorganizovaný pyrolitický grafit (HOPG). Najskôr bola vytvorená ochranná vrstva elektrónovou depozíciou. Následne bola vykonaná iónová depozícia. Ako depozičný materiál pre obe ochranné vrstvy bol použitý volfrám. Hodnoty parametrov depozícií a leštenia sú uvedené v tabuľke 7.1. Tvorba lamely 1 je zdokumentovaná na obrázkoch 6.1 až 6.9. Snímka bočnej steny lamely je uvedená na obrázku 7.1. Vrstva, ktorá bola pozorovaná je nevýrazná, je možné, že lamela bola buď príliš hrubá, alebo sa na jej povrchu nachádzala hrubá amorfná vrstva, ktorá zabráňovala lepšiemu rozlíšeniu vrstiev. Výsledná hrúbka lamely 1 bola 250 nm . Ďalej už nebolo pokračované v leštení, lebo ochranná vrstva bola príliš tenká a na niektorých častiach lamely už bola úplne odprášená, viď ľavý okraj lamely 1 na obrázku 7.1.

Proces	Materiál	Energia častíc [keV]	Overlap	Dwell time [μs]
elektrónová depozícia	volfrám	30	1	0,08
iónová depozícia	volfrám	30	1	0,2
leštenie	-	30	1	0,6

Tabuľka 7.1: Parametre tvorby lamely 1



Obr. 7.1: Lamela 1, detailný pohľad z boku

Lamela 2

Vďaka tomu, že výsledné zobrazenie bočného prierezu na lamele 1 bolo nevýrazné, bola vyrobená ďalšia lamela z rovnakého materiálu a rovnakým postupom, s tým rozdielom, že vo finálnej fáze bola lamela dolešťovaná iónovým zväzkom s nižšou energiou 10 keV, čím bolo možné pozorovať štruktúry povrchu zreteľnejšie ako

v prípade lamely 1. Táto lepšia rozlíšiteľnosť mohla byť spôsobená nižšou amorfizáciou povrchu lamely, spôsobenou leštením pri nižšej energii. Parametre depozícií a leštenia sú uvedené v tabuľke 7.2. Na obrázku 7.2 je bočný detail lamely, na ktorom je zachytená modifikovaná vrstva, ktorá mohla byť vytvorená v dôsledku vplyvu elektronového a iónového zväzku na dané miesto (viď popis v obrázku 7.2). Ako je vidieť, tak z časti vzorky bola ochranná depozičná vrstva takmer úplne odstránená (časť obrázka, ktorá je detailne zobrazená). Odprašovanie pomocou iónového zväzku teda mohlo narušiť vrstvu implantovanými iónmi a taktiež spôsobíť amorfizáciu tejto vrstvy. Porézny charakter skúmanej tenkej vrstvy je slabo rozoznateľný. Vrstvy deponované iónmi a elektrónmi neboli v prípade tejto lamely rozlíšiteľné.

Hrúbka lamely 2 je znázornená na obrázku 7.3, na ktorom je lamela zobrazená zhora. Je vidieť, že časť vzorky, ktorá bola detailne zobrazená na obrázku 7.2 je najužšou časťou lamely 2 z hrúbkou približne 60 nm . Hrúbka najbližšieho okolia tejto časti vzorky je približne 150 nm . Z obrázka je vidieť, že hrúbka celej lamely je približne $1\text{ }\mu\text{m}$, ale ak by sa ďalej pokračovalo v leštení, tak tenšie vrstvy vytvorené na povrchu, na ktoré je práca zameraná, by mohli byť odprašené.

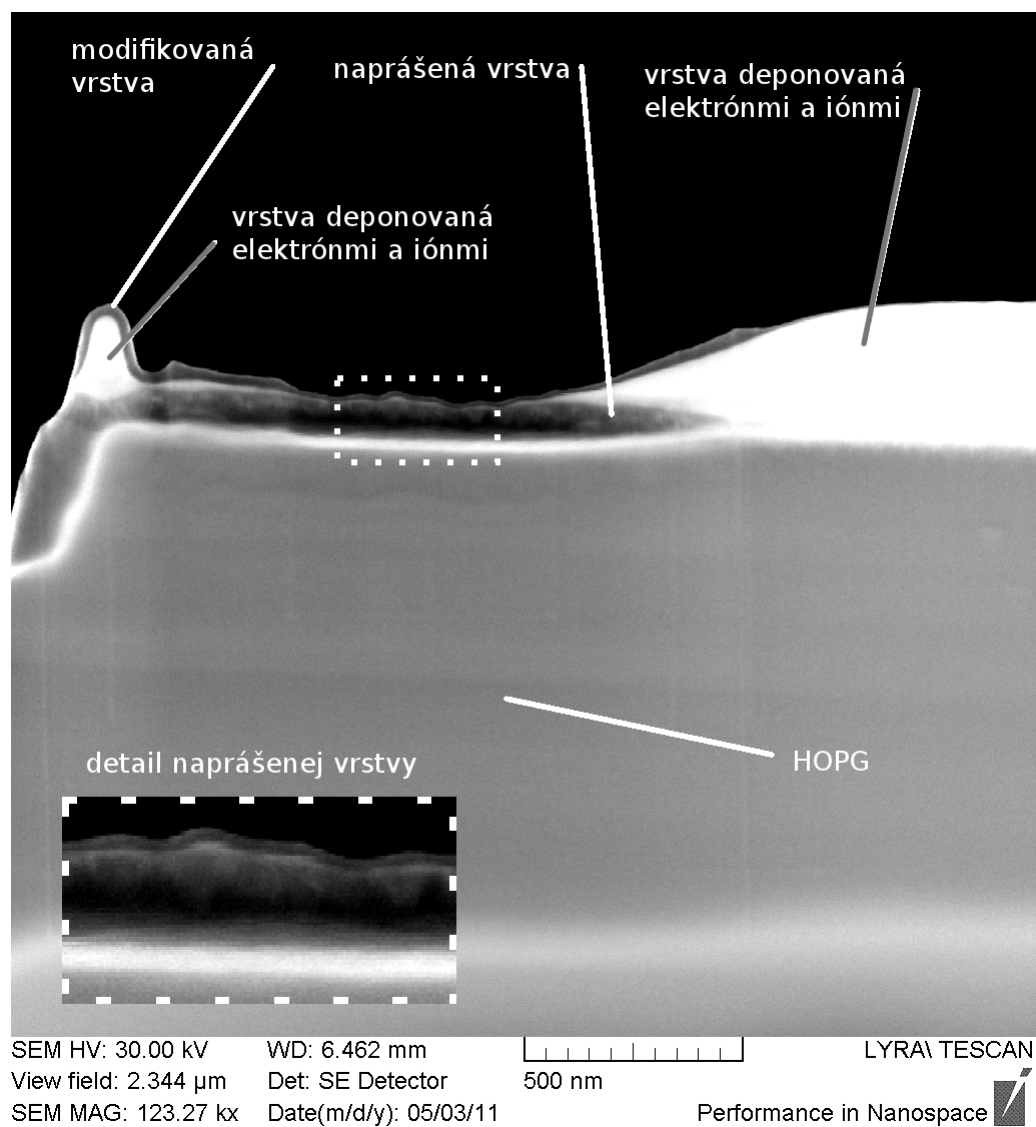
Proces	Materiál	Energia častíc [keV]	Overlap	Dwell time [μs]
elektrónová depozícia	volfrám	30	1	0,08
iónová depozícia	volfrám	30	1	0,2
leštenie	-	30	1	0,6
finálne leštenie	-	10	1	0,6

Tabuľka 7.2: Parametre tvorby lamely 2

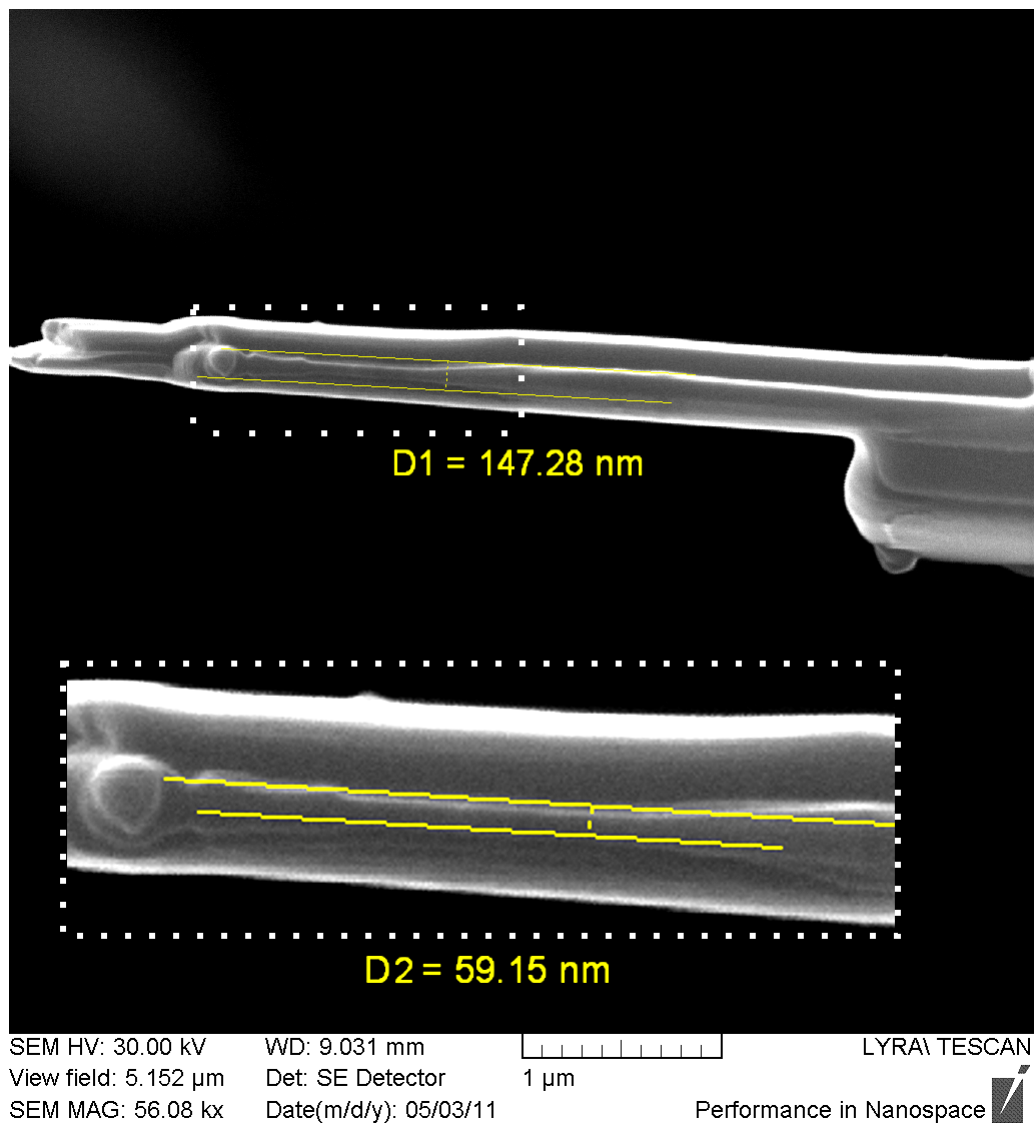
Lamela 3

Pre porovnanie bola z rovnakej vzorky, ktorej povrch bol tvorený CeO_2 dopovaným Pt naprašovaným na nosič - HOPG, vytvorená lamela 3 za pomoci elektrónovej a iónovej depozície oxidu kremíka SiO_2 . Detail povrchu z boku je uvedený na obrázku 7.4. Viditeľným rozdielom oproti lamele 1 a 2 je rozlíšiteľnosť jednotlivých vrstiev, špeciálne rozlíšiteľnosť vrstiev deponovaných elektrónmi a iónmi a súčasne dobré zobrazenie porézności tenkej vrstvy. Na obrázku sú vyznačené oblasti, ktoré vznikli elektrónovou depozíciou, iónovou depozíciou, naprašovaná vrstva a materiál vzorky HOPG. Z obrázka 7.4 je možné určiť približnú hrúbku vrstvy deponovanej elektrónmi - $0.8\text{ }\mu\text{m}$. Parametre, ktoré boli použité pre depozície a leštenie sú uvedené v tabuľke 7.3. Lamela bola leštená pri energii zväzku 30 keV

na hrúbku 270 nm , potom bola doleštená zväzkom s energiou 10 keV na hrúbku 170 nm . Na obrázku 7.5 je znázornený snímok tejto lamely zhora, kde je naznačená jej hrúbka po finálnom leštení. Je možné si všimnúť, že odprašovanie prebiehalo rôznymi rýchlosťami na rôznych miestach vzorky a koncový tvar lamely je deformovaný.



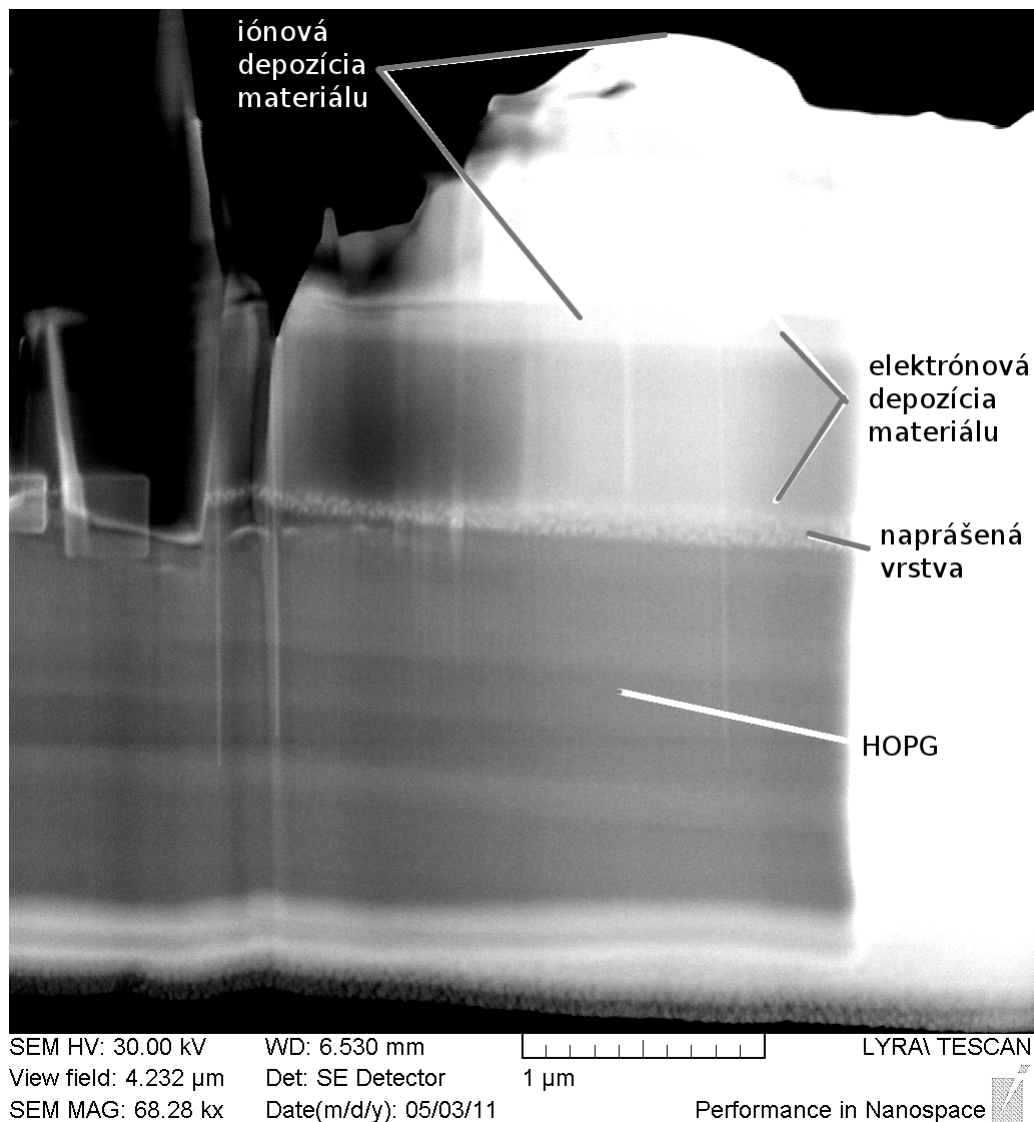
Obr. 7.2: Lamela 2, detailný pohľad z boku



Obr. 7.3: Porovnanie hrúbky rôznych častí lamely 2 pri zobrazení zhora

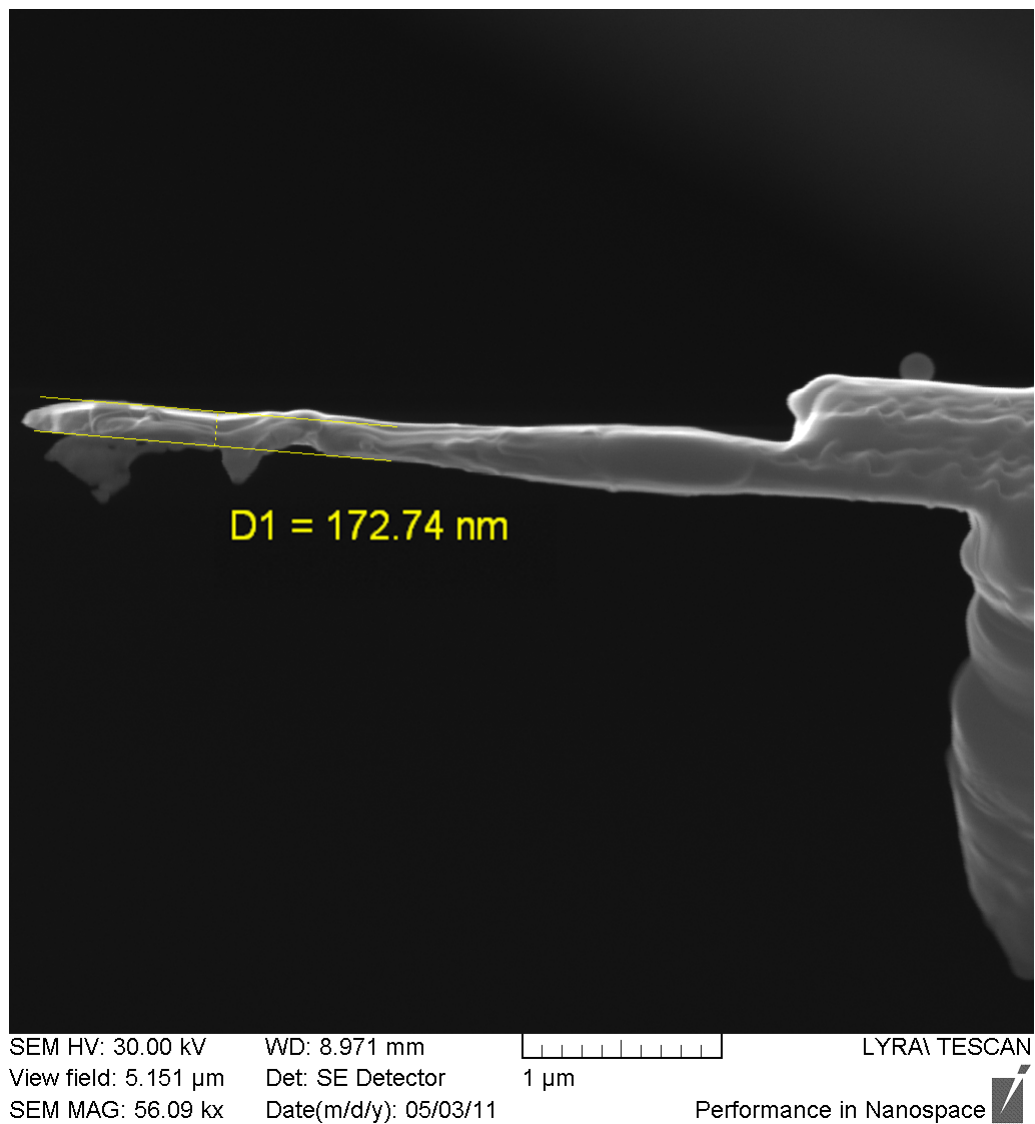
Lamela 4

Štvrtá lamela bola taktiež vyrobená z rovnakej vzorky, ktorá bola vytvorená na-prášení CeO_2 dopovaným Pt na na nosič - HOPG. Pre túto lamelu bol zámer použiť elektrónovú a iónovú depozíciu Pt . Keďže ale samotná vrstva obsahovala Pt , tak by mohol byť výsledný materiálový kontrast narušený. Z toho dôvodu bola



Obr. 7.4: Lamela 3, detail vrstiev, pohľad z boku

ešte pred depozíciou ochranných vrstiev na povrch naparená vrstva zlata o hrúbke 65 nm . Takáto vrstva by mala byť dostatočná na dodatočnú ochranu povrchu pred implantovanými iónmi [5]. Detail povrchu vzorky, z ktorej bola následne lamela vytvorená, je na obrázku 7.6. Parametre elektrónovej, iónovej depozície a leštenia sú zaznačené v tabuľke 7.4. Proces leštenia musel byť ukončený skôr ako bola dosiahnutá cielená hrúbka pod 200 nm , lebo pri leštení začala miznúť vrstva



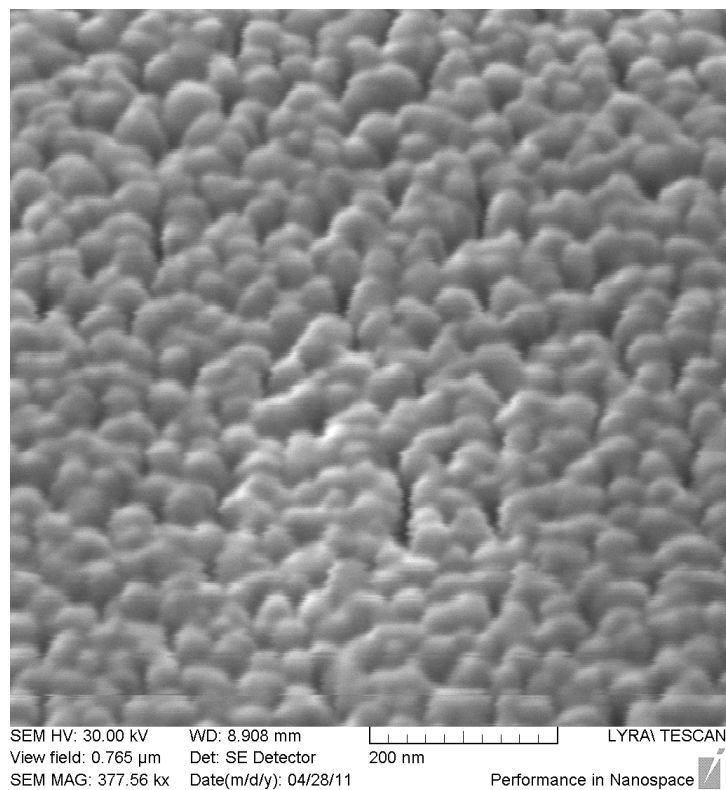
Obr. 7.5: Lamela 3, detail hrúbky, pohľad zhora

platiny a teda dosiahnutá hrúbka bola 380 nm , viď obrázok 7.7. Ochranné *Pt* vrstvy deponované elektrónmi a iónmi sú z veľkej časti povrchu na obrázku 7.8 odprášené a nie je možné ich rozlíšiť. Ako je vidieť, takýto postup zvýšil materiálový kontrast a rozhranie medzi vrstvami je dobre rozoznateľné. Na obrázku možno taktiež ako pri lamele 2 rozoznať modifikovanú vrstvu. Hrúbka naprášenej vrstvy zlata zodpovedá 65 nm v detailnom zobrazení bočnej steny lamely. Detail zlatej

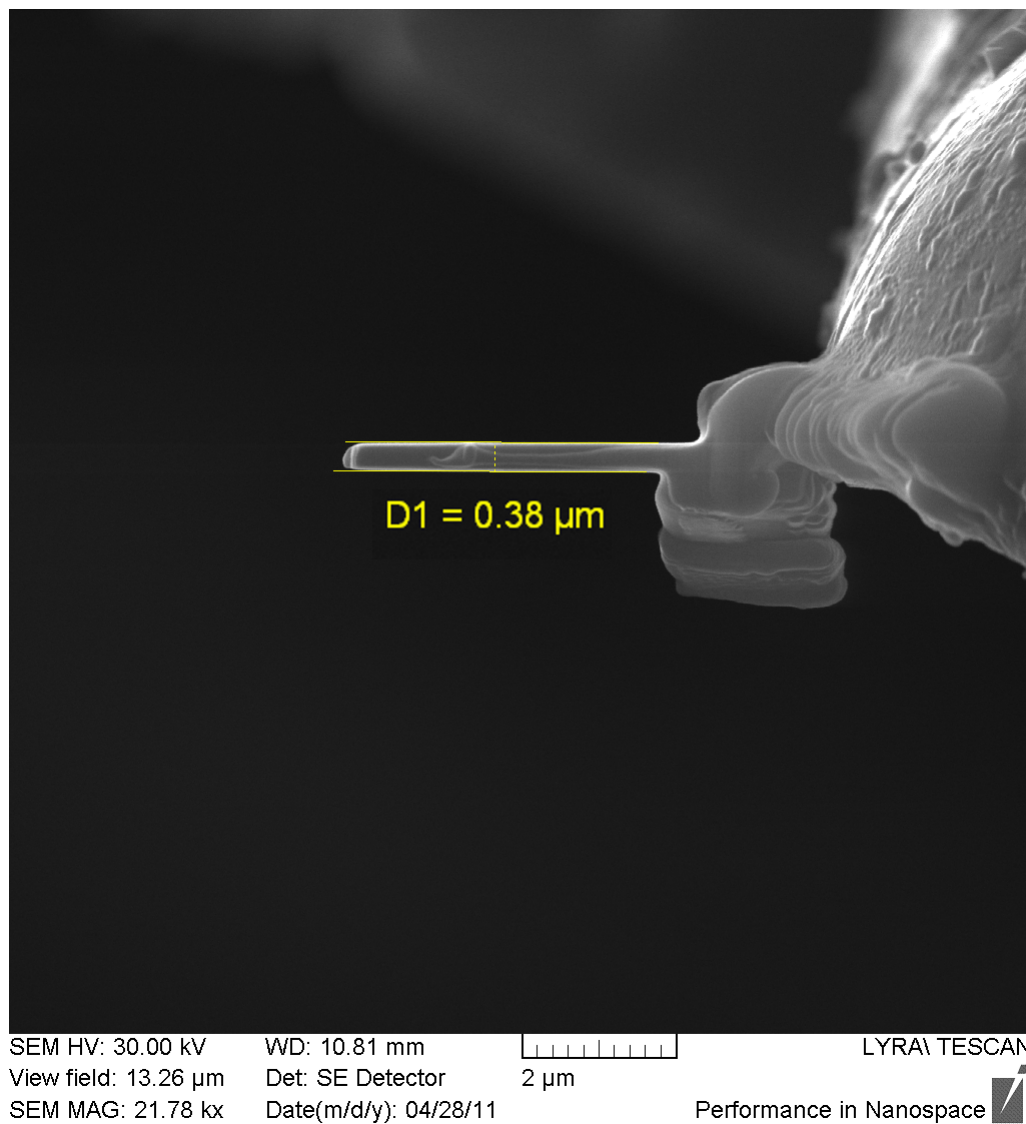
Proces	Materiál	Energia častíc [keV]	Overlap	Dwell time [μs]
elektrónová depozícia	oxid kremíka	10	1	0,2
iónová depozícia	oxid kremíka	30	1	0,2
leštenie	-	30	1	0,2
finálne leštenie	-	10	1	0,2

Tabuľka 7.3: Parametre tvorby lamely 3

vrstvy je na obrázku 7.9, použitý bol detektor BSE na zvýraznenie materiálového kontrastu. Taktiež je možné vidieť, že porézności naprášenej vrstvy $Pt + CeO_2$ a naparenej vrstvy Au , boli v experimente zachované.



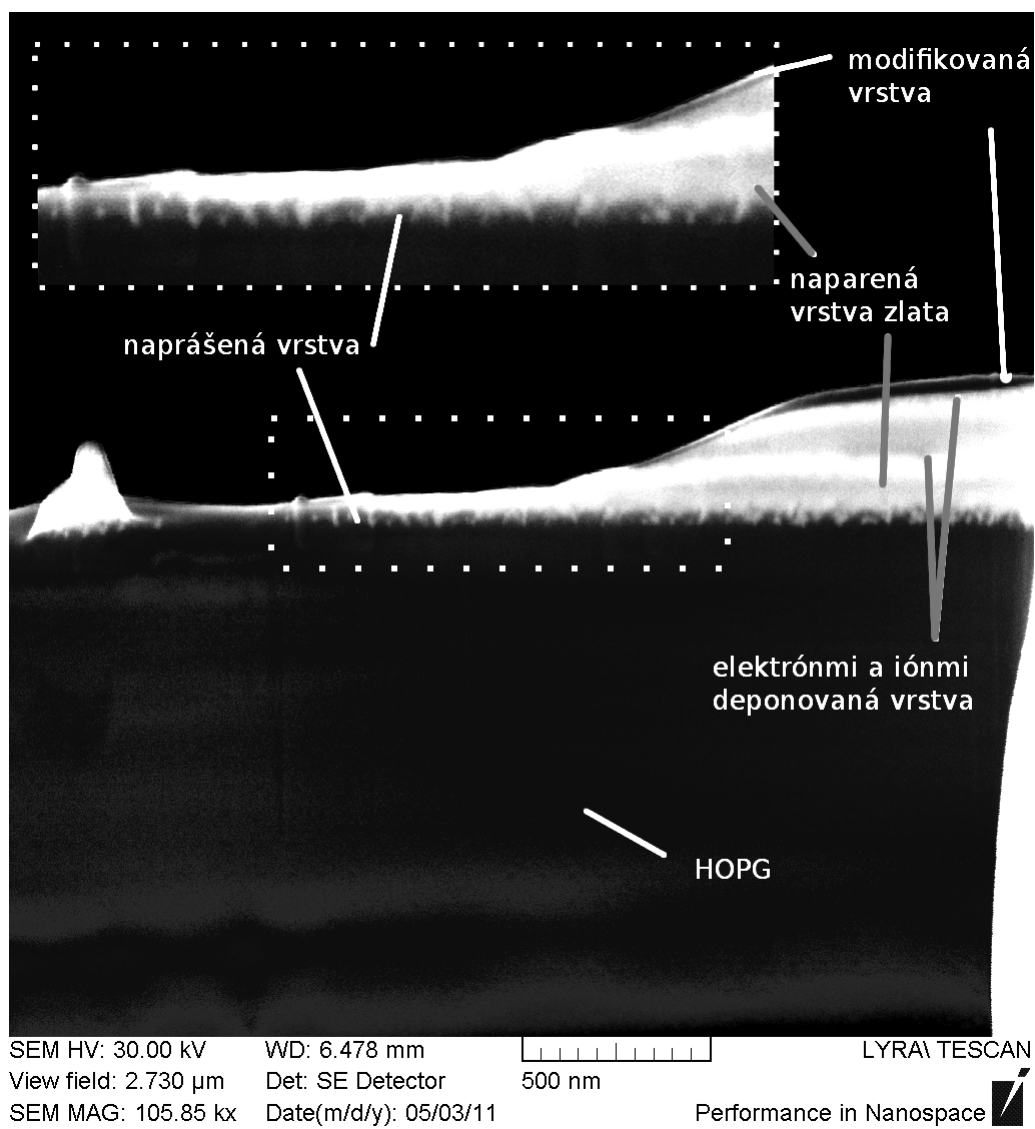
Obr. 7.6: Porézny charakter napareného Au na povrchu $Pt + CeO_2$ naprášeneho na HOPG



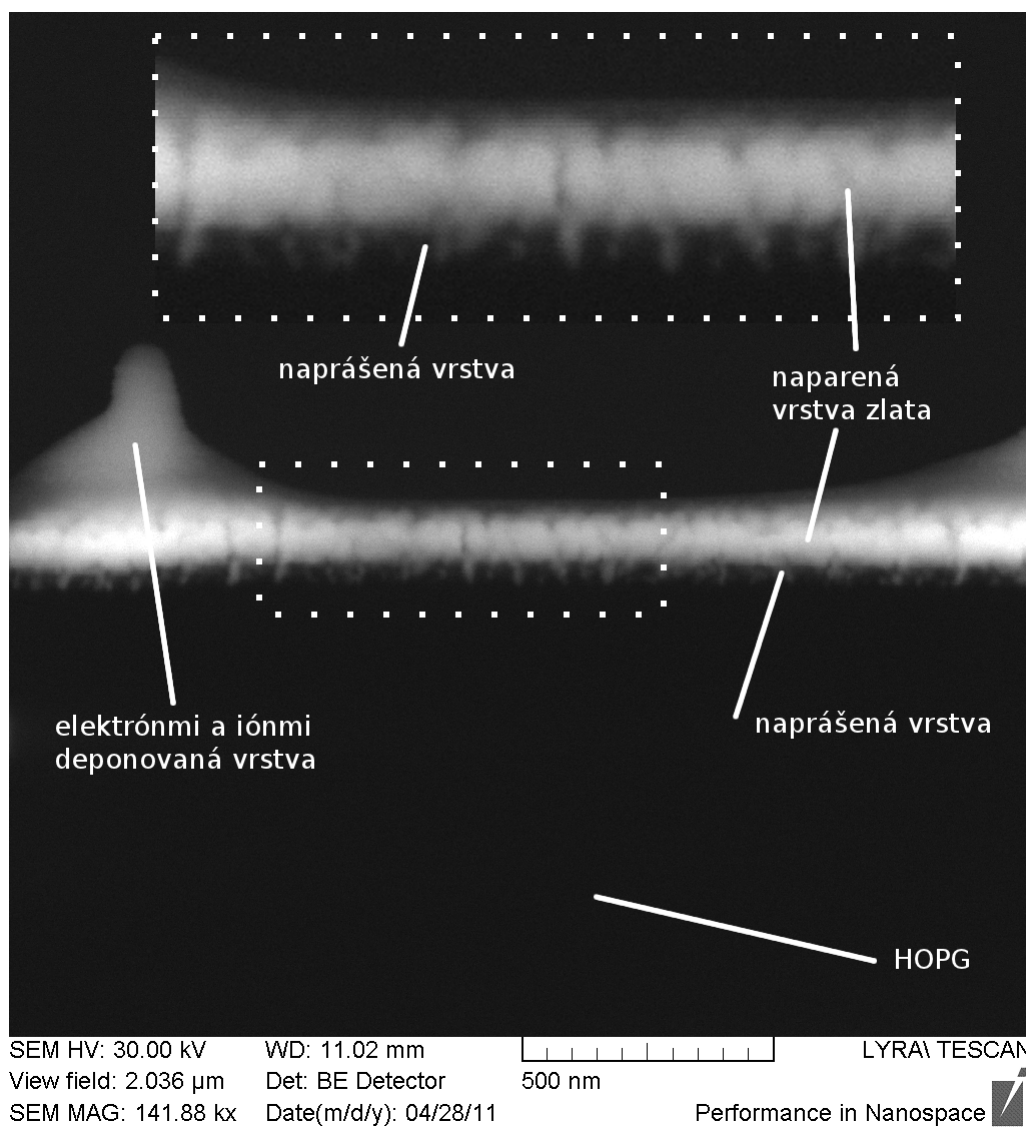
Obr. 7.7: Lamela 4, pohľad zhora, detail hrúbky

Proces	Materiál	Energia častíc [keV]	Overlap	Dwell time [μs]
elektrónová depozícia	platina	30	4	0,08
iónová depozícia	platina	30	1	0,2
leštenie	-	30	1	0,2
finálne leštenie	-	10	1	0,2

Tabuľka 7.4: Parametre tvorby lamely 4



Obr. 7.8: Lamela 4, detail z boku, SE



Obr. 7.9: Lamela 4, detail vrstvy z boku, BSE

Záver

V rámci práce boli úspešne overené možnosti výroby vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop pomocou riadkovacieho elektrónového mikroskopu a iónového fokusovaného zväzku.

Na vzorke, ktorej povrch tvoril naprášený CeO_2 dopovaný Pt a podklad vysoko orientovaný pyrolytický grafit, boli pozorované vplyvy rôznych typov ochranných deponovaných vrstiev - Pt , W a SiO_2 . Bolo úspešne overené, že použitie naparenej vrstvy Au o hrúbke 65 nm pomáha ochrániť vzorku pred implantáciou iónov.

Pre ochrannú vrstvu tvorenú SiO_2 , bol pozorovaný kontrast medzi ochrannou vrstvou deponovanou pomocou elektrónového fokusovaného zväzku a vrstvou deponovanou pomocou iónového fokusovaného zväzku.

Práca overila možnosti prenesenia a pripevnenia lamiel na držiak pre transmisný elektrónový mikroskop pomocou nanomanipulácie s hrotom, na ktorý bola lamela počas prenosu pripevnená deponovaním materiálu.

V práci boli získané úspešné snímky prierezov naprášených tenkých vrstiev a tiež bol pozorovaný ich porézny charakter, ktorý nebol procesom výroby lamiel narušený.

Zoznam použitej literatúry

- [1] NEBESÁŘOVÁ, Jana: *Elektronová mikroskopie pro biology*. [online]. [cit. 24.4.2011]. Dostupné na: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/>>.
- [2] EGERTON, R. F.: *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2007. ISBN-13:978-0387-25800-0.
- [3] KRUMEICH F.: *Electron Microscopy*. [online]. [cit. 24.4.2011]. 2009. Dostupné na: <<http://www.microscopy.ethz.ch/se.htm>>.
- [4] GIANNUZZI, STEVIE: *Introduction to Focused Ion Beams* Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2005. ISBN: 978-0-387-23313-0.
- [5] RUBANOV S., MUNROE P.: *The effect of the gold sputter-coated films in minimising damage in FIB-produced TEM specimens*, Materials Letters, (2003), 57, 2238-2241
- [6] JINSHAN Y., JUNLIANG L., JINXU Z., JIANSHENG W.: *TEM investigation of FIB induced damages in preparation of metal material TEM specimens by FIB*, (2006), 60, 206-209
- [7] WIRTH R.: *Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale*, Chemical Geology, (2009), 261, 217-229
- [8] ZIEGLER J.: *S R I M* The Stopping and Range of Ions in Matter [online]. [cit. 24.4.2011]. 2011. Dostupné na: <<http://www.srim.org>>.
- [9] MENG-YUE W., PING CH., ZIESE U., ALKEMADE P., SALEMINK H., ZANDBERGEN H.: *TEM study of locally coated nanopore fabricated by ion-beam-induced deposition in a thin membrane*, (2010), 41, 609-614
- [10] RANDOLPH S. J., FOWLKES J. D., RACK P. D.: *Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, (2006), 31, 55 - 89

- [11] FIBICS INCORPORATED: *FIB Induced Deposition*, [online], [cit.5.5.2011].
Dostupné na:
<<http://www.fibics.com/fib/tutorials/fib-induced-deposition/10/>>.
- [12] LANGFORD R., CLINTON C.: *In situ lift-out using a FIB-SEM system*, (2004), 35, 607-611
- [13] *Lyra*, Focused Ion Beam Equipped Scanning Microscope, Instruction For Use, Tescan, Brno, Česká republika, 2009.
- [14] ECKERTOVÁ L., et al.: *Fyzikální elektronika pevných látek*, Karolinum, Praha, Česká republika, (1992), ISBN 80-7066-535-1, Kapitola 6.1., Termoeemise elektronů, 193-193.
- [15] LANGFORD R., ROGERS M.: *Steps to improve yield and a comparison with other FIB TEM sample preparation techniques*, (2008), Micron, 39, 1325-1330
- [16] GIANNUZZI, GEURTS, RINGNALDA: *2 keV Ga+ FIB Milling for Reducing Amorphous Damage in Silicon*, Microscopy and Microanalysis, (2005), 11, 828-829